

МЕТОДЫ
ЭЛЕМЕНТО-
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Под общей редакцией

А. Н. НЕСМЕЯНОВА и К. А. КОЧЕШКОВА

МЕТОДЫ
ЭЛЕМЕНТО-
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1983

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, М. Д. РЕШЕТОВА, К. П. ГРАНДБЕРГ

МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТО- ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ
ФЕРРОЦЕН



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1983

Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И.
Железоорганические соединения. Ферроцен. — М.: Наука,
 1983. — 544 с. (Серия «Методы элементоорганической химии»).

Монография представляет собой фундаментальный обзор по химии ферроцена (дициклопентадиенилжелеза) — небензопдной ароматической системы. Рассмотрены методы синтеза, структура, физические свойства, реакционная способность ферроцена и его многочисленных производных. Исчерпывающе описаны разнообразные области применения ферроцена и его производных с привлечением большого количества патентной литературы.

Книга рассчитана на научных работников — исследователей в области металлоорганических соединений, специалистов, занимающихся аналитической химией и химией комплексных соединений, а также аспирантов и студентов старших курсов.

Табл. 42. Ил. 3. Библиогр. 4505 назв.

Ответственный редактор

академик А. Н. ЕСМФЯНОВ

*Эмилия Георгиевна Перевалова,
 Марина Дмитриевна Решетова, Кира Ивановна Грандберг*

**Серия: «Методы элементоорганической химии»
 Железоорганические соединения. Ферроцен**

Утверждено к печати

*Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР*

Редактор издательства Т. Н. Теплова

Художник Л. И. Лажм. Художественный редактор С. А. Литвак

Технический редактор Л. Н. Золотухина. Корректоры Н. Б. Габасова, Р. З. Землянская

ИБ № 21155

Сдано в набор 17.12.82. Подписано к печати 11.10.83. Т-15159. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 47,6. Усл. кр. отт. 48,16.

Уч.-изд. л. 54,4. Тираж 1100 экз. Тип. зак. 2079. Цена 8 р. 60 к.

Издательство «Наука». 117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука»
 199034, Ленинград В-34, 9 линия, 12

Описание металлоорганических соединений железа завершает в серии монографий «Методы элементоорганической химии» часть, посвященную переходным элементам. Объем литературы по железоорганическим комплексам значительно больше, чем по металлоорганическим производным любого другого переходного металла. Особое место в ряду железоорганических соединений занимает дициклопентадиенилжелезо, для которого общепринято название «ферроцен». Количество работ по исследованию ферроцена очень велико и, пожалуй, сравнимо с количеством работ по всем *другим* железоорганическим соединениям. Поэтому естественным было разделение материала на две книги. Одна из них полностью посвящена ферроцену. В другой книге описаны все остальные типы металлоорганических комплексов железа.

Данная книга посвящена химии ферроцена. Литература подобрана до 1 января 1981 года по главнейшим химическим журналам, для более редких периодических изданий — по реферативным журналам «Chemical Abstracts» и «Реферативный журнал. Химия». Включен также материал некоторых статей, вышедших в 1981 г.

Ферроцен выделяется среди других железоорганических комплексов. Он был получен в 1951 г. Исследование ферроцена развивалось интенсивно и независимо от изучения других железоорганических производных. Химия ферроцена в настоящее время широко исследована. Она составляет своеобразную автономную область химии металлоорганических соединений. Ферроцен — ароматическая система. Многие в свойствах ферроцена родственно свойствам бензола.

Мы стремились охватить различные аспекты химии ферроцена и описать его строение и применение, но данная книга не является справочником. Читатель не может рассчитывать, что он найдет упоминание обо всех известных к моменту написания книги ферроценовых соединениях. Главная задача книги — систематизировать реакции и методы исследования.

Не все разделы книги написаны одинаково подробно. Как ни велик объем книги, он оказался недостаточным. Литература по химии ферроцена огромна. Ни одно металлоорганическое соединение не может сравниться с ферроценом ни по богатству реакций, ни по многочисленности и плодотворности проведенных исследований. Количество публикаций в настоящее время превышает 4000. По отдельным классам ферроценовых соединений есть недавно опубликованные обзорные статьи, поэтому в некоторых разделах мы ограничивались ссылками на эти обзоры и на более поздние оригинальные статьи.

Физические свойства и электронная структура ферроценовых соединений рассмотрены лишь очень кратко во «Введении» к данной книге. Приведены только основные результаты тех физических и структурных исследований, которые дают информацию, необходимую химикам при решении чисто химических задач. В исследованиях ферроценовых соединений наиболее часто используются колебательные и электронные спектры, поэтому мы сочли целесообразным дать обобщенный анализ ИК-, КР- и УФ-спектров соединений ферроценового ряда (глава 2). В конце книги приведен указатель ферроценовых соединений, для которых определена кристаллическая структура. Рентгеноструктурные исследования незаменимы при независимом

определении строения ферроценовых соединений, так же как и других металлоорганических комплексов. Характер книги и ее объем не позволили нам включить специальную главу с анализом рентгеноструктурных данных, но мы сочли необходимым привести ссылки на работы, в которых описываются и обсуждаются рентгеноструктурные исследования.

Отдельные главы данной книги написаны по нашей просьбе учеными, занимающимися или занимавшимися излагаемой конкретной проблемой. Так, глава 2 «Колебательные и электронные спектры ферроценов» написана доктором химических наук В. Т. Алексаняном, а раздел о структуре ферроцена во «Введении» написан кандидатом химических наук Д. А. Леменовским. Глава 4, посвященная химии катиона ферроценция и электрохимическим реакциям ферроценовых соединений, написана кандидатами химических наук Л. И. Денисович и Д. А. Леменовским. Глава 7 «Стереохимия ферроценов» написана доктором химических наук В. И. Соколовым. Литература о ферроценовых производных небензоидных ароматических систем и о карбонильных соединениях ферроценового ряда изложена кандидатом химических наук В. П. Дядченко.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору химических наук В. Т. Алексаняну, доктору химических наук В. И. Соколову и кандидатам химических наук Л. И. Денисович, В. П. Дядченко и Д. А. Леменовскому за любезное участие в написании данной книги.

Авторы благодарят кандидатов химических наук Т. В. Баукову, Г. И. Дрогунову и Е. И. Смыслову за неоценимую помощь при оформлении книги и подготовке ее к печати.

*Э. Г. Перевалова,
М. Д. Решетова,
К. И. Грандберг*

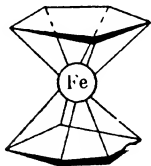
ВВЕДЕНИЕ

Первая публикация о ферроцене (дициклопентадиенилжелезе) появилась в 1951 г. Кили и Посон [1] пытались получить дициклопентадиенил, $C_5H_5-C_5H_5$, действием $FeCl_3$ на бромистый циклопентадиенилмагниий, C_5H_5MgBr , но вместо ожидаемого углеводорода выделили очень устойчивое кристаллическое вещество оранжевого цвета — ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$.

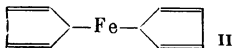
Независимо от Кили и Посона ферроцен синтезировали Миллер, Теббот и Тремайн [2] взаимодействием восстановленного железа и циклопентадиена в присутствии окислов металлов.

Образование оранжевого кристаллического вещества наблюдали еще в 1930-х годах при крекинге дициклопентена в железных трубах, а потом в 1948 г. при исследовании реакции олефинов с азотом над металлическими катализаторами. Однако соединение не было идентифицировано, и лишь позже стало ясно, что это был ферроцен (об этом упоминается в обзоре [3]). Синтез ферроцена тогда не привлек внимания, как не привлекают часто внимания открытия, значительно опередившие современный им уровень развития науки. Возможно, что ферроцен, подобно соли Цейзе, длительное время оставался бы просто удивительным соединением, вдали от современной химии, если бы сразу же не было понято, что открыт новый тип связи переходных металлов с атомами углерода. Получение ферроцена дало начало бурному развитию химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Ферроцен имеет пентагональную антипризматическую «сэндвичевую» структуру I.



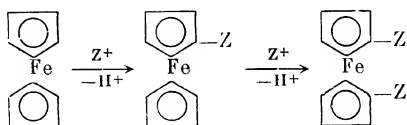
Сэндвичевая структура была установлена Вудвортом и сотр. [4] в 1952 г. на основании магнитных и спектральных свойств ферроцена и независимо от них Фишером и Пфабом [5] по рентгеноструктурным данным. Посон отмечает (см. примечание в обзоре [6]), что еще в сентябре 1951 г., сразу после открытия ферроцена, Деринг предлагал такого типа структуру, так как физические и химические свойства ферроцена, его высокую стабильность нельзя было объяснить на основании структуры II, которая была предложена открывшими ферроцен исследователями [1, 2].



Вскоре после установления строения ферроцена как высокосимметричного «сэндвича» начались его всесторонние химические и физические исследования. Основные представления о строении и свойствах этого первого металлоцена описаны в ряде справочников [7, 8], монографий [9], фундаментальном учебном пособии [10] и в обзорах (за последние годы опубликованы [11, 12]). Journal of Organometallic Chemistry печатает ежегодные

обзоры литературы по химии ферроцена [13]. В 1969 г. вышли «Избранные труды» академика А. Н. Несмеянова по химии ферроцена [14].

Будворт и сотр. [15] обнаружили, что дициклопентадиенилжелезо ацилируется по Фриделю—Крафту, подобно бензолу, и предложили для него название «ферроцен» по аналогии с бензолом (benzene, ferrocene). Позже Несмеяновым и сотр. [14, 16—19] было показано, что по общему характеру реакционной способности ферроцен является ярким примером небензоидной ароматической системы. Водороды C_5H_5 -колец в мягких условиях замещаются на различные группы. Осуществлено ацилирование, формилирование, алкилирование, сульфирование, диалкиламинометилирование, металлизирование, арилирование ферроцена. Эти реакции идут легче, чем с бензолом. При электрофильном замещении заменяется сначала один водородный атом, а потом второй в другом C_5H_5 -кольце.



Для перечисленных выше электрофильных реакций (кроме алкилирования), а также для арилирования найдены условия, при которых с препаративными выходами получаются моно- или гетероаннулярные дизамещенные ферроцены¹. Гомоаннулярные производные $Z_2C_5H_3FeC_5H_5$ и тризамещенные $Z_2C_5H_3FeC_5H_4Z$ образуются в незначительном количестве.

Общее влияние заместителей на реакционную способность ферроценового ядра аналогично влиянию в бензольном ряду, но нуклеофильная активность ферроценила выше, чем фенила, граница между электрофильными и нуклеофильными заместителями в ферроценовом ряду иная, чем в бензольном. Ярко выраженных правил ориентации при вступлении второго заместителя в пятичленное кольцо не обнаружено.

Разнообразные производные ферроцена получены как путем прямой замены водорода, так и при последующих превращениях заместителей. Эти превращения в основном аналогичны реакциям соединений бензольного ряда.

При реакциях замещения водородов циклопентадиенильных колец и последующих превращениях заместителей не происходит разрыва связей железа с атомами углерода. Нет другого металлоорганического соединения, для которого были бы осуществлены столь многочисленные превращения без разрыва или изменения природы связи углерода с металлом. Ферроценильная группа ведет себя как устойчивый радикал, переходящий без изменения из соединения в соединение, т. е. так, как представляли себе на заре развития органической химии создатели «теории радикалов».

В металлоорганических соединениях других типов, как переходных, так и непереходных металлов, главный (часто единственный) реакционный центр — связь углерод—металл. Для ферроцена известны две группы реакций с участием железа — окисление по атому железа и отрыв циклопентадиенильных колец.

Таким образом, для ферроцена и его производных характерны три главных типа превращений: 1) замещение водородов пятичленных колец; 2) окисление по атому железа; 3) разрыв связи железа с циклопентадиенильными кольцами. Перечисленные реакции ферроценов рассмотрены в главах 3—5 данной книги.

Производные ферроцена многочисленны и разнообразны. Многие из них имеют важное значение для характеристики электронных эффектов в ферроценовом ряду (например, амино-, нитро-, оксиферроцены, ферроценкарбон-

¹ Ферроцен и его производные в дальнейшем для краткости называются «ферроцены».

вые кислоты) или играют важную роль как ключевые промежуточные соединения при синтезе других производных ферроцена (литий- и галогенферроцены, ферроценборные кислоты) и т. д. Поэтому наряду с перечисленными выше основными общими типами реакций ферроценов в данной книге отдельно рассмотрены некоторые наиболее важные производные ферроцена (главы 8—17), объединенные по классам в зависимости от природы заместителя. Полифункциональные соединения классифицируются по бейльштейновскому принципу наибольшего удаления. Так, например, алкилферроценкарбоновые кислоты рассматриваются вместе с ферроценкарбоновыми кислотами, а не с алкилферроценами.

В настоящее время имеется огромное количество работ по применению ферроценов, очень много патентов. Литература по применению ферроценов, в том числе патентная, изложена в данной книге практически исчерпывающе. В главе, посвященной применению ферроценов, рассматриваются также ферроценсодержащие полимеры.

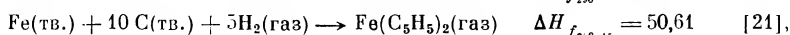
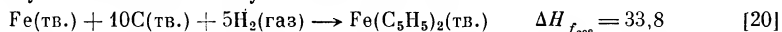
На сегодняшний день ферроцен — наиболее изученный органический π -комплекс переходного металла. В то же время, как это часто бывает в молодой, но по-настоящему крупной области, быстро возникла масса очень сложных вопросов. Строение ферроцена оказалось невозможным описать ни в рамках чисто ионной модели $\text{Fe}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ни в рамках формальной теории валентности, рассматривая его как ковалентный комплекс. Очень сложным оказался вопрос об интерпретации спектральных свойств ферроцена (см. гл. 2). Последовавший за открытием ферроцена триумфальный период развития синтетической металлоорганической химии привел к тому, что число нерешенных проблем, стоящих перед теоретиками и физико-химиками, несмотря на имеющийся прогресс, не только не уменьшилось, но и очень быстро увеличилось.

Только с получением достаточно надежной картины электронного строения разнотипных координационных соединений, и в том числе ферроцена, возможно достижение строгости в понимании и трактовке результатов физических исследований. По очень многим вопросам, касающимся интерпретации экспериментальных данных, единодушие исследователей в настоящее время отсутствует. Образовавшийся разрыв между накопленными экспериментальными данными и их теоретической трактовкой в существенной степени обусловлен отставанием квантовомеханических расчетных методов от нужд химии. Лишь в последнее время наметилась тенденция к постепенному сокращению этого разрыва. Кроме того, эмпирические результаты, полученные разными авторами, не всегда совпадают или дополняют друг друга. В истории исследования ферроцена часты случаи, когда при измерении одних и тех же параметров получались не согласующиеся результаты. Справочник Гмелина [7], давая полную библиографию с приведением обширной цифровой информации, дает множество таких примеров.

Настоящая монография, как и все книги серии «Методы элементоорганической химии», посвящена прежде всего химическим превращениям ферроценовых соединений, но своеобразие металлокомплексной природы ферроцена столь велико, что мы сочли необходимым очень кратко рассмотреть физические свойства и структуру ферроцена. Мы не стремились привести все данные, полученные в многочисленных работах, опубликованных по этим вопросам. Мы лишь указали отправные точки в поиске конкретного материала. Ниже приведены основные данные, касающиеся устойчивости ферроценовой системы, структуры и электронного строения молекулы ферроцена и ферроцениевого катиона. Результаты экспериментальных методов сопоставлены с результатами квантовомеханических расчетов.

Молекула ферроцена неполярна, диамагнитна, высокосимметрична, связи C—Fe ковалентны. Соединение выдерживает без разрушения нагревание до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$, возгорается при атмосферном давлении.

Определены термодинамические величины образования ферроцена (ΔH_f и ΔG_f в ккал/моль; ΔS_f в кал/град·моль):

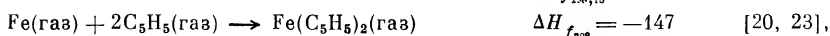


$$51,20 \quad [22]$$

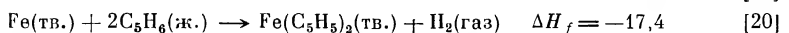
$$\Delta G_{f_{298,15}} = 75,97 \quad [21],$$

$$78,14 \quad [22]$$

$$\Delta S_{f_{298,15}} = -85,07 \quad [21]$$



$$-150 \quad [24]$$



Ферроцен — одно из наиболее изученных металлоорганических соединений. Известны практически все механические, термические, электрические и оптические характеристики, которые могут быть измерены для вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях, например: давление пара, вязкость, коэффициент упругости, электрическое сопротивление, поляризуемость, рефракция и многие другие². По многим параметрам ферроцен близок к неполярным органическим соединениям с весьма слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

В настоящее время выполнены достаточно прецизионные исследования молекулярной и кристаллической структуры ферроцена и ферроцениевого катиона [25—35]. Для ферроцена имеются электронографические, нейтронографические и рентгенографические данные, а для солей ферроцена выполнены только рентгеноструктурные исследования.

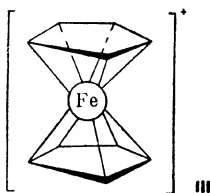
В кристалле молекула ферроцена находится в антипризматической, заторможенной конформации с точечной группой симметрии D_{5d} [25—28]. Основные расстояния, найденные при исследовании молекулы в кристалле (в Å): Fe—C 2,000—2,075; C—C 1,40—1,41 [26, 27, 36].

При повышенных температурах и в газовой фазе ферроцен может существовать как в заторможенной, так и в заслоненной конформации, но данные, полученные методом дифракции электронов, не позволяют сделать выбор между ними. С равным успехом рассматриваются конформации с симметрией D_{5h} и $D_{\infty h}$ [28—35]. Средние расстояния (в Å), установленные для ферроцена методом дифракции электронов: Fe—C 2,05; C—C 1,43; C—H 1,11 и Fe—H 2,81. Пределы, в которых колеблются эти величины, полученные разными авторами и в различных условиях, составляют: Fe—C 2,03—2,07, C—C 1,42—1,44 и C—H 1,104—1,122 [28—30, 34].

Долгое время по разным причинам и в первую очередь из-за низкого качества кристаллов не удавалось провести достаточно хорошее рентгеноструктурное исследование солей ферроцениевого катиона. В настоящее время известно четыре исследования ферроцена, не содержащего заместителей в циклопентадиенильных кольцах, с пикрат- [37], тринодид- [38], тетрахлорвисмутат- [39] и тетрахлорферрат-анионами [40]. Последние два исследования оказались наиболее точными и исчерпывающими. По данным [39, 40], катион ферроцена в отличие от ферроцена имеет заслоненную конформацию III; при этом несколько увеличиваются расстояния между плоскостями колец (т. е. растут расстояния Fe—C). Средние расстояния (в Å) соответственно равны: Fe—C 2,08, C—C 1,40 [39] и Fe—C 2,07, C—C 1,43 [40].

Разность энергий D_{5d} и D_{5h} конформаций для ферроцена в газовой фазе оценивается $\sim 1,1$ ккал/моль [34]. Полагают, что в твердом состоянии вели-

² Цифровой материал и исчерпывающая библиография приведены в справочнике Гмеллина [7].



чина этого барьера также невелика и заторможенная конформация в основном стабилизирована взаимодействиями в кристаллической решетке [34, 40].

Основным термом в основном состоянии молекулы ферроцена является ${}^1A_{1g}$ [44—45].

По данным ЭПР [43, 46, 47], МКД [48] и из измерения магнитной восприимчивости [49] основным состоянием катиона ферроцена является 2E_g . Последовательность возбужденных состояний [5] следующая:

$${}^2E_g (\text{основное}) < {}^2A_{1g} < {}^2E_{1g} \leqslant {}^2E_{1u} < {}^2A_{2u} \leqslant {}^2E_{2u}.$$

Методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии были измерены потенциалы ионизации молекулы ферроцена [31, 44, 50]. Разброс в величинах, полученных разными авторами для некоторых потенциалов ионизации, достигает 0,3 эв. В настоящее время чаще всего цитируются данные работы [51]. Вертикальные потенциалы ионизации (эв): 6,858 (6,72 — адиабатический потенциал); 7,234; 8,715; 9,38; 12,2 и 13,6. Эти же величины используются в последнее время при сопоставлении результатов квантовомеханических расчетов с экспериментом.

Первый полуэмпирический расчет ферроцена был выполнен в 1956 г. С тех пор электронное строение молекулы рассчитывалось неоднократно и в разных приближениях; полученные при этом результаты суммированы в работах [42, 52—55]. Особо следует отметить обзор М. Е. Дяткиной, Н. М. Клименко, Е. Л. Розенберга [52], критически анализирующий современное состояние и перспективы квантовомеханических расчетов координационных соединений.

Полуэмпирические расчеты, которые были выполнены в предположении применимости теоремы Купменса, привели к неоднозначным выводам относительно последовательности молекулярных орбиталей и, как следствие этого, к сильно различающимся оценкам эффективных зарядов атомов. Естественно, кардинальным образом менялась при этом и трактовка результатов спектральных исследований. Выполненные недавно неэмпирические расчеты ферроцена привели к новой картине его электронного строения³ [42, 55]. В обоих расчетах [42, 55] данные эксперимента интерпретируются без использования теоремы Купменса, в основе которой, как известно, лежит приближение «замороженных орбиталей». Неприменимость теоремы Купменса, вообще говоря, означает, что при ионизации молекулы или возбуждении происходит сильная реорганизация ее электронного строения. Согласно расчету [55], молекулярные орбитали e_{2e} и a_{1g} , близкие по составу $3d$ -атомным орбиталям железа, оказались лежащими ниже чистых АО лигандов π -типа e_{1g} и e_{1u} . В то же время при ионизации молекулы два первых потенциала ионизации, несомненно, связаны с удалением электронов с более глубоко лежащих e_{2g} и a_{1u} молекулярных орбиталей [55]. Потенциалы ионизации, рассчитанные по разности полных энергий основного и возбужденного состояний иона ферроцена и основного состояния ферроцена, находятся в полном соответствии с опытными данными. Отличие данных,

³ Расчет ферроцена по методу ССП РВ X_α [54] не обсуждается. Результаты этого расчета не согласуются ни с результатами других расчетов, ни с экспериментальными данными (в первую очередь с фотоэлектронными спектрами). Причины неожиданного расхождения не совсем ясны даже для специалистов. Комментарии см. в [42, 53].

полученных в работе [42], от опытных значений [31] в среднем составляет 0,5 эв. Энергия релаксации, т. е. разность между потенциалами ионизации, вычисленными по теореме Купменса, исходя из основного состояния ферроцена и по разности полных энергий молекулы и иона для двух первых потенциалов ионизации велика (6—7 эв). Согласно данным [42, 55], при переходе от ферроцена к ферроцению в молекулярных орбиталях e_{1g} , e_{2g} и a_{1g} заметно растет вклад $3d$ -АО железа.

Данные неэмпирических расчетов, так же как и большинство других более ранних работ, приводят к распределению зарядов вида $\text{Fe}^{\delta+}(\text{C}_5\text{H}_5)^{\delta-}$. Это распределение не встречает в настоящее время возражений ни теоретиков, ни экспериментаторов. В зависимости от выбранного метода расчета величина заряда лежит в пределах $\delta=0,6\div1,4$. В связи с проблемой эффективных зарядов отметим следующие важные результаты неэмпирических расчетов, обусловленные найденной глубокой перестройкой молекулярных орбиталей. Из расчетов получается, что при переходе от ферроцена к ферроцению эффективный заряд на атоме железа меняется менее чем на 0,1. Становится понятным хорошо известный для ферроцена экспериментальный факт, что нейтральная молекула и ион имеют практически одну и ту же величину изомерных сдвигов в мессбауэровских спектрах [42, 56, 57]. Если предположить, что изомерный сдвиг является мерой ковалентности, то ферроцен и его производные относятся к наиболее ковалентным соединениям железа. Естественно, что значения квадрупольных расщеплений различаются для нейтральной молекулы и иона сильно, поскольку последние связаны с симметрией распределения электронной плотности вокруг атома железа и с существенно различной заселенностью его атомных орбиталей.

Следует указать также, что квадрупольное расщепление, обнаруживаемое для солей ферроцена, зависит от природы аниона, иными словами, чувствительно к поляризационным влияниям.

В настоящей монографии совсем не рассматриваются результаты ЯМР-спектральных исследований. Данные спектров ЯМР в последнее время встречаются во все большем числе синтетических работ, однако метод в основном используется как аналитический. Благодаря простоте спектров ферроценовых производных, обычно характерной для координационных соединений с не очень сложными лигандами, метод позволяет получать, как правило, однозначную информацию о положении и природе заместителей в ферроценовом ядре, о взаимодействии заместителей с ферроценовым ядром и между собой как непосредственно, так и через ферроценовую систему. О наиболее важных случаях применения спектроскопии ЯМР имеются упоминания в тексте при конкретных примерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kealy T. J., Pauson P. L. — *Nature*, 1951, vol. 168, p. 1039.
2. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 632.
3. Wilkinson G., Cotton F. A. — *Progr. Inorg. Chem.*, 1959, vol. 1, p. 1; Wilkinson G. — *Chem. Brit.*, 1973, vol. 9, p. 539.
4. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, p. 2125.
5. Fischer E. O., Pfaff W. — *Ztschr. Naturforsch.*, 1952, Bd. 7b, S. 377.
6. Pauson P. L. — *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1955, vol. 9, p. 391.
7. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Bd. 14 T. A. Ferrocen 1 (Ferrocen und einkernige monosubstituierte Derivate mit Substituenten an C, H und/oder Halogen). B. etc.: Springer-Verl., 1974; *РЖХим*, 1974, 20B4K Bd. 49. T. A. Ferrocen 2 (Alkohole, Phenole, Ester, $\text{Fc}-\text{A}-\text{O}_2\text{CR}$, Aldehyde, Ketone $\text{Fc}-\text{C}(\text{OR})$). Derselbe Verl., 1977; *РЖХим*, 1978, 9B4K; Bd. 50; T. A. Ferrocen 3 (Ketone, Ketene, Carbonsäuren, O-Heterocyclische Verbindungen). Derselbe Verl., 1978; *РЖХим*, 1978, 10B2K; Ferrocen 4 (Einkernige monosubstituierte Ferrocenderivate mit N-haltigen Substituenten). Derselbe Verl., 1980; *РЖХим*, 1981, 1A55K; Bd. 41 T. A. Ferrocen 6 (Zweikernige und mehrkernige Ferrocene). Derselbe Verlag, 1977; *РЖХим*, 1977, 23B8K; Ferrocene 7 (Einkernige disubstituierte Ferrocenderivate mit

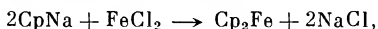
- C-, H-, Halogen- und O-haltigen Substituenten). Derselbe Verl., 1980; РЖХим, 1981, 6В1К.
8. Organometallic compounds / Ed. by Dub M. B. etc.: Spring-Verl., 1966, vol. 1.
 9. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
 10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, т. 3, с. 161.
 11. Rausch M. D. — Revs Pure and Appl. Chem., 1972, vol. 30, p. 523.
 12. Nesmeyanov A. N. — Adv. Organometal. Chem., 1972, vol. 10, p. 1; Perevalova E. G., Nikitina T. V. — Organometal. Reactions, 1972, vol. 4, p. 163.
 13. Rocket B. W., Marr G. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 211, p. 215; 1980, vol. 189, p. 163; 1979, vol. 167, p. 53; 1978, vol. 147, p. 273; 1976, vol. 123, p. 205; 1976, vol. 106, p. 259; 1974, vol. 79, p. 223; 1973, vol. 58, p. 323; 1972, vol. 45, p. 389.
 14. Несмеянов А. Н. Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969. 606 с.
 15. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
 16. Nesmeyanov A. N. — In: Substitution im Ferrozen-Kern. Referatenband XIV Intern. Kongr. für reine und angew. Chem., Zürich, 1955, Ref. 296, S. 193.
 17. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. — Успехи химии, 1958, т. 27, с. 3.
 18. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1958, т. 3, с. 146.
 19. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G. — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1965, vol. 125, p. 67.
 20. Cotton F. A., Wilkinson G. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 5764.
 21. Lippincott E. R., Nelson R. D. — Ibid., 1955, vol. 77, p. 4990.
 22. Turnbull A. G. — Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 2059.
 23. Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1970.
 24. Muller J., d'Or L. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 313.
 25. Староский О. В., Стручков Ю. Т. — В кн.: Кристаллохимия: Итоги науки. М.: ВИНТИ, 1967, с. 104.
 26. Eiland P. F., Pepinsky R. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 4971.
 27. Dunitz J. D., Orgel L. E., Rich A. — Acta crystallogr., 1956, vol. 9, p. 373.
 28. Haaland A., Nilsson J. E. — Acta chem. scand., 1968, vol. 22, p. 2653.
 29. Seibold E. A., Sutton L. E. — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, p. 1967.
 30. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Бредикина Т. Н. — Журн. структур. химии, 1961, т. 2, с. 476.
 31. Rabalais J. W., Werme L. O. et al. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 1185.
 32. Begun G. M., Compton R. N. — Ibid., 1973, vol. 58, p. 2271.
 33. Bunker P. R. — Mol. Phys., 1964, vol. 8, p. 81.
 34. Bohn R. K., Haaland A. — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 5, p. 470.
 35. Haaland A., Nilsson J. E. — Chem. Commun., 1968, p. 88.
 36. Fischer E. O., Fritz H. P. — Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1959, vol. 1, p. 55.
 37. Petterson R. C. — Ph. D. Thesis / Universiti of California. Berkeley (Cal.), 1966; Diss. Abstrs B, 1966, vol. 27, p. 3894; цит. по [20].
 38. Burnstein T., Herstein F. H. — Acta crystallogr., 1968, vol. B24, p. 1640.
 39. Mammato N. J., Zalkin A., Landers A., Rheingold A. L. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 297.
 40. Paulus E. F., Schäfer L. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 144, p. 205.
 41. Rosenblum M. Chemistry of iron group metallocenes, vol. 1. New York: Interscience, 1965. Chap. 3.
 42. Bagus P. S., Walgren U. I., Almqvist J. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 2324.
 43. Prins R., van Voorst J. D. W. — Ibid., 1968, vol. 49, p. 4665.
 44. Prins R. — Mol. Phys., 1970, vol. 19, p. 603.
 45. Evans S., Green M. L. H., Yewitt B. et al. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1972, vol. 68, p. 1847.
 46. Krieger R., Voithländer J. — Ztschr. Naturforsch., 1972, Bd. 27a, S. 1444.
 47. Prins R., Reinders F. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 4929.
 48. Maki A. H., Berry T. E. — Ibid., 1965, vol. 87, p. 4437.
 49. Rowe M. D., McCafferty A. J. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3786.
 50. Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3233; Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
 51. Turner D. N. — In: Physical methods in advanced inorganic chemistry / Ed. by H. A. O. Hill, P. Day. N. Y.: Interscience, 1968, p. 74.
 52. Дяткина М. Е., Клименко Н. М., Rosenberg E. L. — Revs Pure and Appl. Chem., 1974, vol. 38, p. 391; Дяткина М. Е., Клименко Н. М., Розенберг Е. Л. — В кн.: Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М.: Наука, 1975, с. 148.
 53. Клименко Н. М. — В кн.: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1978, т. 6, с. 51.
 54. Risch N., Johnson K. H. — Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 24, p. 179.
 55. Contieri M. M., Demuyneck J., Veillard A. — Theor. chim. acta, 1972, vol. 27, p. 281.
 56. Гольдanskii В. И. Эффект Мёссбауэра и его применение в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 50.
 57. Goldanskii V. I., Herber R. H. — In: Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. N. Y.; L.: Acad. press., 1968, p. 230.

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

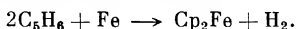
В настоящее время известно большое количество соединений ферроценового ряда. Производные ферроцена получают замещением водорода в ферроцене или путем разнообразных превращений уже имеющихся функциональных групп.

Ферроцен синтезируют из циклопентадиена и железа или соединений железа. Из замещенных циклопентадиенов соответственно образуются производные ферроцена, но применение такого прямого синтеза ферроценов ограничено, так как большинство замещенных циклопентадиенов труднодоступно. Поэтому препаративное значение в настоящее время имеет только синтез алкил- и кремнийсодержащих ферроценов из соответственно замещенных циклопентадиенов.

Синтез ферроценов из циклопентадиенов осуществляется при взаимодействии циклопентадиенидов металлов (обычно натрия или магния) и солей двухвалентного железа:



а также при реакции циклопентадиена с металлическим железом или же соединениями железа:



Работ по изучению условий получения ферроцена очень много, имеется большое количество патентов¹. В настоящей главе дан обзор литературы по синтезу ферроценов из циклопентадиенов. Кроме этого, приведены ссылки на работы, в которых наблюдалось образование ферроцена при действии солей железа на *bis*- и *tris*-циклопентадиенильные соединения переходных металлов. Методы синтеза производных ферроцена из других соединений ферроценового ряда рассматриваются в различных главах данной книги в зависимости от природы заместителя.

1. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНА ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

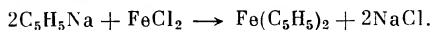
Циклопентадиенильные производные непереходных и некоторых переходных металлов реагируют с соединениями железа с образованием ферроцена. Обычно используют безводное FeCl_2 , значительно реже — FeCl_3 , описана реакция с ацетилацетонатом железа (см. ниже). Образование ферроцена при действии FeCl_2 на ионно-построенные циклопентадиениды металлов столь характерно, что предлагалось в качестве теста на ионность связи $\text{Cr}-\text{M}$ [7, 8].

Подробно изучен синтез ферроцена с помощью циклопентадиенидов натрия и магния.

Реакцию циклопентадиенида натрия с безводным хлористым железом проводят обычно в тетрагидрофуране [9—12], но можно использовать эфир [13—17], 1,2-диметоксиэтан [9, 11, 18, 19], бензол и его гомологи [9, 16, 18, 20], жидкий аммиак [21].

¹ Методы получения ферроцена см. в обзорах [1—5]. В книге [6] приведено описание патентов США по получению ферроцена.

Подробная методика получения ферроцена из C_5H_5Na и $FeCl_2$ приведена в [12].



Описан синтез ферроцена из циклопентадиена, натрия и хлористого железа в тетрагидрофуране без предварительного получения C_5H_5Na [22].

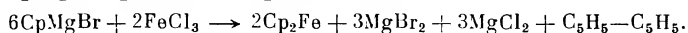
Если вместо $FeCl_2$ использовать безводное $FeCl_3$, то образуется соль ферроения, которую восстанавливают до ферроцена водородом [23], двуххлористым оловом [9, 24, 25], сульфатом или тиосульфатом натрия [26], аскорбиновой кислотой, цинковой пылью [20, 27, 28] или сульфатом титана [29].

Циклопентадиенид натрия, применяемый для синтеза ферроцена, обычно получают при взаимодействии циклопентадиена и металлического натрия, описано также металлизирование циклопентадиена фенол- и амилнатрием [16], амидом [9, 16, 20, 21, 30] или ацетиленидом натрия [13, 15] в жидком аммиаке или углеводородах, гидридом натрия [9, 10], алкоголями щелочных металлов в спиртах² или гликолях [9, 26, 31—38], эфире [39], тетрагидрофуране [26] и азотсодержащих растворителях (ацетонитриле, формамиде, диметилформамиде, N-метилпирролидоне) [33, 38, 40]. Выходы ферроцена достигают 90%.

Предложен механизм образования ферроцена из $CrNa$ и $FeCl_3$ [41]. При низких температурах ($-80^\circ C$) хлорное железо в тетрагидрофуране реагирует с циклопентадиенидом натрия с образованием смеси моно-, ди- и три- σ -циклопентадиенильных производных железа. При соотношении $FeCl_3$ и $CrNa$, равном 1 : 2, выделен комплекс $(\sigma-C_5H_5)_2FeCl \cdot TGF$, устойчивый в твердом виде при $-50^\circ C$ или в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре. При температуре выше $-50^\circ C$ происходит образование ферроений-катиона.

Описано получение ферроцена из циклопентадиенидов других щелочных металлов: CrK [16, 42—45], $CrLi$ [16, 46].

Для синтеза ферроцена успешно используются магниорганические соединения $CrMgX$ и Cr_2Mg . Реакция $CrMgX$ с $FeCl_3$ проводится в диэтиловом эфире или в других растворителях (высшие эфиры, тетрагидрофуран, бензол, диоксан) [42, 47—56]. Подробная методика получения ферроцена из $CrMgX$ приведена в работе [56].



Выход ферроцена повышается (с 70% до количественного), если вместо $FeCl_3$ взять ацетилацетонат железа или комплекс пиридина с $FeCl_2$ [57]. При действии $FeCl_2$ на дициклопентадиенид магния в тетрагидрофуране образуется ферроцен с количественным выходом [41, 16, 58—61]; при проведении реакции в расплаве выход снижается до 8% вследствие изоморфизма хлористых железа и магния, но если $FeCl_2$ заменить $FeCl_3$, выход значительно повышается (до 42%) [62].

Описано получение ферроцена из дициклопентадиенильных производных других металлов 2-й группы периодической системы: Cr_2Be [16, 63], Cr_2Ca [16, 64—66], Cr_2Ba [16], Cr_2Zn [16], Cr_2Hg [67], а также $CrHgCl$ [67], этил- и фенилциклопентадиенида цинка [68].

Циклопентадиенильные соединения алюминия $(CrEt_2Al)_2$ и Cr_4AlM (M — щелочной металл) при действии $FeCl_2$ дают ферроцен с высоким выходом [69, 70]. При реакции Cr_2Sn с $FeCl_2$ получены ферроцен, $SnCl_2$ и Cr_2SnCl_2 [71].

В последние годы для синтеза ферроцена предложено циклопентадиенильное соединение таллия [72—77]. Использование $CrTl$ не требует абсо-

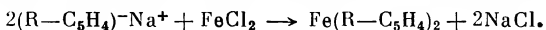
² При применении алкоголята натрия в спирте для получения ферроцена можно использовать водное хлористое железо $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; алкоголят берется более чем в шестикратном избытке, выход ферроцена составляет 30% [26].

лутных растворителей; в реакции с $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выход ферроцена достигает 65—76% [73]. Описан электрохимический метод получения ферроцена электролизом CrTi (в диметилформамиде с использованием железного анода ферроцен образуется с выходом 90%) [78, 79]. Позже было показано, что в присутствии электролитов (солей щелочных металлов, четвертичных аммонийных солей) ферроцен может быть получен электролизом самого цикlopентадиена на железном аноде в растворе диметилформамида [80, 81, 81a].

В тех случаях, когда в цикlopентадиенильных соединениях переходных металлов связь металл—кольцо носит в значительной степени ионный характер, при реакции их с солями железа образуется ферроцен с выходами, зависящими от степени ионности связи: из дициклопентадиенида марганца ферроцен получен с количественным выходом [11]; из дициклопентадиенилхрома — с выходом 40% [11]; из ванадоцена и кобальтоцена — в незначительном количестве [7, 11, 82]; (по другим данным, кобальтоцен, так же как и никелоцен, с FeCl_2 не реагирует [11]). Хлористый *трис*-(π -циклопентадиенил)уран реагирует с хлористым железом только при 100°C в течение 8 дней, ферроцен образуется при этом лишь в незначительном количестве [8]. *трис*-Цикlopентадиениды лантаноидов [83] и цикlopентадиенилаллилпалладий [84] при взаимодействии с солями железа также дают ферроцен. Цикlopентадиенильные производные титана, такие, как дициклопентадиенилдиацетоксид, цикlopентадиенилтриалкокси- и триароксититан, образуют ферроцен с различными выходами (38—70%), что свидетельствует о различной степени ионности связи Cr—Ti [85—87]. При реакции дициклопентадиенида марганца и дициклопентадиенилтитанидхлорида с карбонилем железа ферроцен получен с невысокими выходами (около 10%) [88, 89]. Многочисленные реакции комплексов переходных металлов с переносом лигандов, приводящие к ферроцену, описаны в обзорах [90, 91].

II. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОЦЕНОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Производные цикlopентадиенидов металлов успешно применяются для синтеза гетероаннуляриозамещенных ферроценов.



Замещенные цикlopентадиениды металлов получают из соответствующих цикlopентадиенов или из фульвенов.

Таким путем синтезированы различные диалкил- и диарилферроцены, полиалкил- и полиарилферроцены [9, 15, 19—21, 30, 33, 35, 40, 73, 92—111], а также ферроцены с заместителями, содержащими кремний [112—123], азот [124—127] и кислород [124, 128—131].

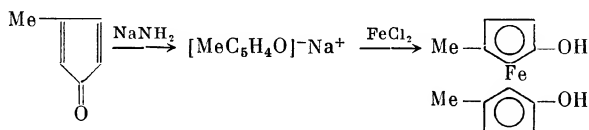
Взаимодействие $\text{C}_5\text{D}_5\text{Ti}$ и FeCl_2 в бензоле приводит к полностью дейтерированному ферроцену [132, 133]. Фосфор- и мышьякорганические производные ферроцена получены из спироциклопентадиена и фосфидов и арсенидов лития с последующим взаимодействием с FeCl_2 [134]. Если использовать дилитиевые производные фосфидов и арсенидов, то образуются ферроценофаны с гетероатомами в мостике.

Цикlopентадиенил-анионы $(\text{R—C}_5\text{H}_4)^-$ хорошо реагируют с FeCl_2 при $\text{R} = \text{Alk}$, Ar или SiR_3 . Если R — кислородсодержащий функциональный заместитель, то реакция с FeCl_2 приводит к образованию ферроценов при $\text{R} = \text{COOMe}$ [124, 131], COMe [124], $\text{CH}=\text{CHCOPh}$ [130], $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ [128], $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [128]. Выходы дизамещенных ферроценов невысокие — 19—39%, а при $\text{R} = \text{COMe}$ — 2%. Не вступают в реакцию с FeCl_2 натриевые и литиевые производные замещенных цикlopентадиенов при $\text{R} = \text{CHO}$, COCOEt , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ [128, 131].

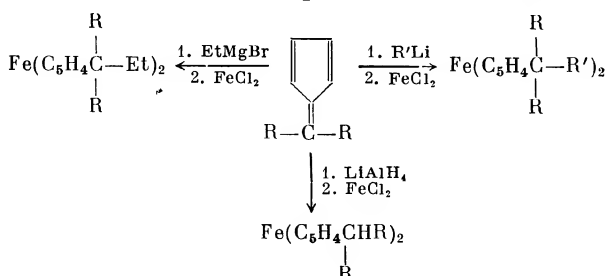
Продукт взаимодействия аниона $\text{C}_5(\text{CN})_5^-$ с FeCl_2 , в отличие от других, описанных выше производных ферроцена, является полным соединением

$\{\text{Fe}^{2+}[\text{C}_5(\text{CN})_5]_2\}_n$ с полимерной структурой, в котором лиганды $\text{C}_5(\text{CN})_5$ координированы с железом через атомы азота [135].

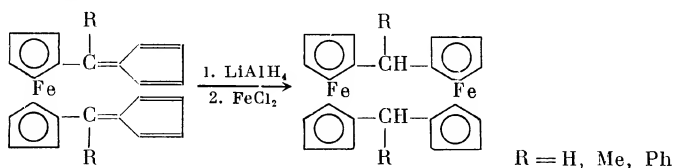
Из цикlopентенона и его гомологов получены 1,1'-диоксиферроцены. На кетон действуют амидом щелочного металла в жидком аммиаке, а затем хлористым железом [136, 137]:



Разнообразные замещенные цикlopentadiенильные анионы, используемые для синтеза ферроценов, получают из фульвенов. Реакции фульвенов с алкил- или ариллитием, реактивом Гриньяра или алюмогидридом лития и последующая реакция с солью железа приводят к дизамещенным ферроценом с различной степенью разветвленности заместителя [98, 100, 138—151].

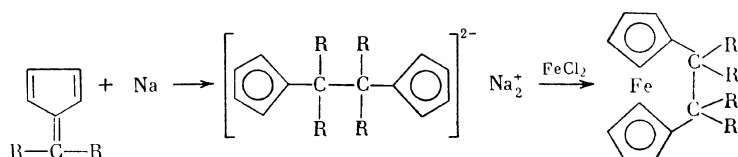


Из ферроценилзамещенных фульвенов образуются [1,1]ферроценофаны [152—154]:



Взаимодействие фульвенов с полярными группами, например моно- и бис-(α -диметиламино)фульвенов или 6-метил-2-(диметиламино)фульвена, с хлористым железом в тетрагидрофуране как в присутствии, так и в отсутствие металлирующего агента приводит к соответствующим производным ферроцена [144, 155, 156].

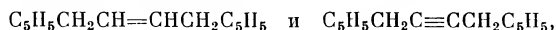
Реакция фульвенов с металлическим натрием ведет к сдвиганию органических радикалов и при последующем действии FeCl_2 — к образованию ферроценофанов [157—163]. Высокие выходы получаются в растворителях с низкой ионизирующей силой (в бензоле, углеводородах) по сравнению с тетрагидрофураном или диметоксиэтаном [163].



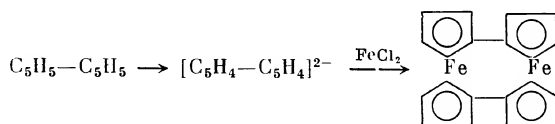
При действии натрия на 6,6-тетраметилфульвен сдвигания не происходит и главным продуктом реакции с FeCl_2 является 1,1'-ди-(1-цикло-

пентенил)ферроцен [161]. Аналогичным образом 6,6-пентаметиленфульвен после обработки амидом натрия в жидком аммиаке образует с FeCl_2 1,1'-ди-(1-циклогексенил)ферроцен; в этих же условиях 6,6-диметилфульвен превращается в 1,1'-ди(изопропенил)ферроцен [139].

Анионы α , ω -дициклопентадиенилалканов, являющиеся исходными соединениями для синтеза [1ⁿ]ферроценофанов, могут быть получены взаимодействием циклопентадиенида натрия и α , ω -дигалогеналканов, $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, с последующим металлизированием бутиллитием или металлическим натрием [160, 164—169]; при этом с ростом n увеличивается выход высокополимерных олигометиленферроценофанов [164]. Образование ферроценофанов из дициклопентадиенилалкенов и -алкинов,



протекает только в эфире; в тетрагидрофуране получить дианионы из углеводородов и бутиллития не удалось [168]. Дициклопентадиенил $\text{C}_5\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_5$ дает бис-фульвалендижелезо [170, 171]:

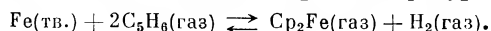


Обзор методов получения ферроценофанов из металлических производных циклопентадиена и солей железа приведен в работе [172].

Соединения с конденсированным циклопентадиеновым циклом, имеющие $pK_a \leq 25$, такие, как инден, флуорен и их гомологи, металлизуются в тех же условиях, что и циклопентадиен, и при последующей реакции с солями двух- или трехвалентного железа образуют бис-инденильные и бис-флуоренильные соединения железа [13, 19, 43—45, 173—179], а также смешанные соединения типа циклопентадиенилинденилжелеза [176, 180, 181]. Сэндвичевые производные, являющиеся аналогами ферроцена, получены на основе пенталена и дигидропенталена [182—184], 1-азапенталена [185], изодициклопентадиена [186], дициклопентадиенилнафталина [177], дигидродиклопента[*a,h*]нафталина [187], азулена [139, 143, 188, 189], дигидроасимм-индацена [190—192], 1-хлорбицикло[3.2.0]гептена-3 [193]. Описаны многочисленные аналоги ферроцена, содержащие ароматические пятичленные гетероциклы: азаферроцены [194, 195], моно- [196, 197] и дифосаферроцены [197—199], арсаферроцен [197], бис-тиоферроцен [200], феррабораны [201, 202]. Опубликован обзор по комплексам переходных металлов с азуленами и родственными лигандами [203].

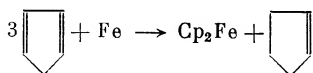
III. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНОВ ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

Термодинамическое исследование реакции образования ферроцена из металлического железа и газообразного циклопентадиена показало, что процесс может протекать при температуре не выше 310 °C [204].



Синтез ферроцена из циклопентадиена и металлического железа впервые был осуществлен Миллером, Тебботом и Тремайном [205] при 300 °C. Ферроцен образуется в первые 10—15 мин, а затем пассивированное железо необходимо регенерировать, хотя как катализатор других процессов, например синтеза аммиака, оно еще достаточно активно. Регенерацию проводят окислением кислородом или водяным паром при 450 °C до окислов железа с последующим восстановлением водородом [206]. Для уменьшения времени регенерации предложено проводить окисление водяным паром в токе CO_2 при температуре 420—640 °C [207]. Добавление к железу окислов K_2O ,

Al_2O_3 , Mo_2O_3 (до 10%) повышает выход ферроцена [205]. При пропускании смеси циклопентадиена и окиси углерода над железом при температуре 200—300 °C образуется ферроцен [208]. Описан синтез ферроцена соконденсацией паров железа и циклопентадиена в высоко вакууме на охлажденной до температуры -196 °C подложке [209, 210]:



Наряду с ферроценом в продуктах реакции обнаружен циклопентен, молярное соотношение обоих веществ 1 : 1. Предполагают, что образование ферроцена идет через *трис*-(h^4 , h^4 , h^2 -циклопентадиен)железо или через дигидридный комплекс железа [210].

Метод низкотемпературной соконденсации описан также для синтеза алкилферроценов и ферроценофанов [211—214]; в последнем случае в реакцию вводят спиро[2.4]гепта-4,6-диен [213, 214] или фульвены [211].

Для образования высокоактивного мелкодисперсного железа, способного реагировать в атомарном состоянии с циклопентадиеном, предложено использовать электрическую дугу, создаваемую между железными стержнями в инертном растворителе; выход ферроцена составляет примерно 3% [215].

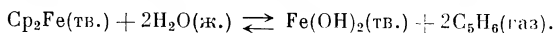
Облучение нейтронами жидких и твердых растворов пентакарбонила железа и циклопентадиена в термической колонне реактора в бензоле приводит к образованию атомов отдачи ^{59}Fe , реагирующих далее с циклопентадиеном с образованием ферроцена, $^{59}\text{FeCr}_2$, выход которого зависит от концентрации карбонила [216].

Синтез ферроцена из окислов железа и циклопентадиена проводят в токе водорода при температуре 310—354 °C в присутствии 10%-ного раствора KOH и Cr_2O_3 [217]. Водород при этом можно заменить окисью углерода, а вместо циклопентадиена использовать его димер [218]. Метод применим и для алкилферроценов [218, 219].

Описано взаимодействие циклопентадиена и его гомологов с оксалатом железа при 370—380 °C [99, 220—222]. Было показано, что в этих условиях оксалат железа не реагирует непосредственно с циклопентадиеном, а разлагается сначала до пирофорной окиси железа [223, 224] или до металлического железа [225]. Пирофорная окись железа, применяемая для синтеза ферроцена, получается также при разложении карбоната и карбоксилатов железа [223, 224].

Циклопентадиен может давать ферроцен и при реакции с солями железа. Спектрофотометрически было показано, что такая реакция протекает при комнатной температуре в водных растворах при pH 7—8, эффективная константа устойчивости при pH 8,09 составляет 5,9 [226].

Изучение равновесия реакции отщепления циклопентадиенильных колец от ферроцена в водном растворе показало, что синтез ферроцена из гидроокиси железа и циклопентадиена термодинамически возможен при парциальном давлении циклопентадиена не менее 10^{-4} атм; термодинамически ферроцен наиболее устойчив при pH > 5.



Удаление воды должно способствовать синтезу ферроцена, что согласуется с экспериментальными данными [227].

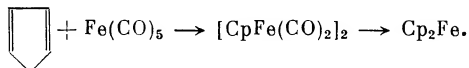
Взаимодействие безводного хлористого железа и паров циклопентадиена протекает в довольно жестких условиях — при температуре 400—500 °C (выход ферроцена составляет 68% в расчете на FeCl_2 и 5,2% в расчете на циклопентадиен) [228].

В присутствии органических оснований получение ферроцена из солей железа и циклопентадиена происходит в гораздо более мягких условиях —

при комнатной температуре в течение 6—8 час. — так называемый «аминный» метод синтеза ферроцена [11, 229—231]. Выход ферроцена колеблется от 30 до 90%. Возможность протекания этой реакции обусловлена достаточно высокой кислотностью циклопентадиена ($pK_a \approx 16 \div 20$) [232]. Для ее проведения используют основания с константой основности, большей, чем $1 \cdot 10^{-5}$, такие, как диэтиламин, триэтиламин, пиперидин, диметилформамид, метилпирролидон [11, 23, 33, 34, 40, 94, 229, 231, 233—244]. Основания одновременно являются и растворителями для этой реакции. Иногда реакцию проводят в присутствии четвертичных аммонийных оснований [245, 246]. Метод применим и для получения алкилферроценов [23, 235, 243], а также для синтеза *бис*-(метилинденил)железа [174]. Для синтеза обычно используют галогениды железа — хлористое, реже бромистое; хлорное железо предварительно восстанавливают металлическим железом до двухвалентного. Описано применение сульфата железа [247].

Образование ферроцена из циклопентадиена и хлористого железа происходит также под действием КОН в тетрагидрофуране. Выходы не превышают 12%, но использование в этой реакции межфазного катализатора [18] краун-6 значительно повышает выход: при комнатной температуре в течение часа выход ферроцена составляет 60% [248]. Метод применим и для синтеза алкилферроценов.

Образование ферроцена из циклопентадиена и пентакарбонила железа протекает в жестких условиях — при температуре 250—400 °С. Реакцию проводят в присутствии растворителя в проточном реакторе или в автоклаве при давлении окиси углерода 30—250 атм [57, 248—251]. Выход ферроцена колеблется от 6 до 50%.



В более мягких условиях продуктом реакции является димер $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, который при нагревании выше 200 °С в автоклаве или в минеральном масле превращается в ферроцен (выход 63—75%) [252—254].

Изучение процесса термического разложения димера $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ методом термогравиметрии показало, что распад протекает через стадию образования при 165 °С тетрамера $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4$ [255]. Есть сведения о получении ферроцена из циклопентадиена и пентакарбонила железа при 50 °С, однако выходы не указаны [208].

Ферроцен образуется также при фотолизе димера $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ в галогенсодержащих углеводородах, промежуточными продуктами являются при этом циклопентаденилкарбонилжелезогалогениды [256]. Последние при термоллизе [257, 258], а также при реакции с циклопентаденидом натрия [257], циклопентаденилталлием [259] или с диазоциклопентадиеном [259] или с их производными [260, 261] образуют ферроцен или его соединения.

Взаимодействие пентакарбонила железа с замещенными циклопентадиенами используется для получения 1,1'-дибензил- и 1,1',3,3'-тетрафенилферроценов [262]. При продолжительном фотолизе $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-CH}_2\text{Ph})$ образуется димер циклопентаденилжелезодикарбонила и с очень низким выходом ($\sim 1\%$) — бензилферроценилкетон [263]. Описана термическая реакция димера $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ с фосфорными производными циклопентадиена, ведущая к образованию соответствующих производных ферроцена [264, 265]. Этим же методом были получены фосфа- [266, 267] и арсаферроцены [268].

ЛИТЕРАТУРА

1. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972. 456 с.
2. Rosenblum M. Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene. N. Y. etc., 1965. Vol. 1.
3. Birmingham J. M. — Adv. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 365.
4. Rausch M. D., Birmingham J. M. — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1965, vol. 125, p. 57.
5. Bublitz D. E., Rinehart K. L. — In: Organic reactions. N. Y. etc.: John Wiley and Sons, Inc., 1969, vol. 17, c. 1—154.
6. Johnson J. C. Metallocene Technology. (Chem. Technol. Rev., N 11), Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973. 222 p.
7. Fischer A. K., Wilkinson G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 149.
8. Reynolds L. T., Wilkinson G. — Ibid., p. 246.
9. Pat. 2848506 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 2250d.
10. Pat. 3030393 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 7312e.
11. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 95.
12. Уилкинсон Дж. — В кн.: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 8, с. 64.
13. Pat. 2763700 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 8806.
14. Pat. 3092647 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 10П224П.
15. Pat. 733129 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956, vol. 50, 7146.
16. Pat. 763047 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 10588.
17. Pat. 504678 (Ital.) 1953; Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, S. 1069.
18. Pat. 3306917 (USA), 1967; C. A., 1967, vol. 67, 73689.
19. Pat. 785780 (Gr. Brit.), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 11126.
20. Weinmayr V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3012.
21. Pat. 3122577 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 60, 12057 c.
22. А. с. 236471 (СССР)/Зайцев В. А., Лизина В. Н., Власов С. Г., Егорова А. А. Оpubл. в Б. И., 1973, № 7.
23. Pat. 797151 (Gr. Brit.), 1958; C. A., 1959, vol. 53, p. 4297.
24. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
25. Riemschneider R., Helm D. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
26. Little W. F., Koestler R. C., Eisenthal R. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1435.
27. Weinmayr V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
28. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. — J. Chem. Educ., 1957, vol. 34, p. 268.
29. Broadhead G. D., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1955, p. 367.
30. Leight T. — Ibid., 1964, p. 3294.
31. Pat. 2834796 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 16366g.
32. Pat. 1194855 (BRD), 1966; Auszüge aus den Auslegenschriften, 1965, Bd. 11, N 24, S. 1808.
33. Pat. 1341880 (France), 1963; C. A., 1964, vol. 60, 6873a.
34. Pat. 411875 (Schweiz.), 1966; Organometal. Compd., 1967, vol. 10, N 1, p. 10.
35. Pat. 3535356 (USA), 1970; C. A., 1971, vol. 74, p. 53991h.
36. Liegler K., Froitzheim-Kühlhorn H., Hafner K. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 434.
37. Cordes H. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 1017.
38. Cordes J. F. — Ztschr. Naturforsch., 1966, Bd. 21b, S. 746.
39. Dormond A., Decombe J. — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3673.
40. Pat. 1203265 (BRD), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17641c.
41. Tsutsui M., Hancock M., Ariyoshi J., Levy M. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 5233.
42. Pat. 737109 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956, vol. 50, 13086c.
43. Pat. 3535355 (USA), 1970; РЖХим, 1971, 15Л127П.
44. Jolly W. L. — J. Chem. Educ., 1967, vol. 44, p. 304.
45. Brown Ch. A. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3913.
46. Pat. 1177637 (BRD), 1964; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 1964, N 37, S. 2933.
47. Pat. 2680756 (USA), 1954; C. A., 1961, vol. 50, 2663f.
48. Kealy T. J., Pauson P. L. — Nature, 1951, vol. 168, p. 1039.
49. Kaplan L., Kester W. L., Katz J. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 5531.
50. Pat. 1078519 (France), 1954; Chem. Zbl., 1956, Bd. 127, 5999.
51. Pat. 1094786 (France), 1955; Chem. Zbl., 1957, Bd. 128, 107819.
52. Pat. 1140411 (France), 1957; Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, 17808.
53. Pat. 935467 (BRD), 1955; C. A., 1958, vol. 52, 19109e.
54. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Жичкина В. А. — ЖОХ, 1960, т. 30, с. 2040.
55. Марданов М. А., Велиев К. Г. — В кн.: Сборник научно-технической информации. Баку: Азерб. ин-т науч.-техн. информ., 1962, вып. 4. Нефтеперерабатывающая и химическая промышленность, с. 49—52; РЖХим, 1963, 17П193.
56. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 148 с.

57. *Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1970.
58. *Barber W. A.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, vol. 4, p. 373.
59. *Reid A. F., Wailles P. C.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 309.
60. *Saito T.* — Chem. Commun., 1971, p. 1422.
61. Pat. 290355 (Austral.), 1969; C. A., 1970, vol. 72, 132939.
62. *Reid A. F., Wailles P. C.* — Inorg. Chem., 1966, vol. 5, p. 1213.
63. *Fischer E. O., Hofmann H. P.* — Chem. Ber., 1959, Bd. 92, S. 482.
64. *Fischer E. O., Stölzle G.* — Ibid., 1961, Bd. 94, S. 2187.
65. *Lerger R., Stucky G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 7.
66. Pat. 3028406 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 9883a.
67. *Issleib K., Brack A.* — Ztschr. Naturforsch., 1956, Bd. 11b, S. 420.
68. *Strohmeier W., Landsfeld H.* — Ibid., 1960, Bd. 15b, S. 332.
69. *Захаркин Л. И., Газриленко В. В.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3112.
70. *Giannini U., Cesca S.* — Gazz. chim. ital., 1961, vol. 91, p. 597.
71. *Harrison P. G., Richards J. A.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 108, p. 35.
72. *Cotton F. A., Reynolds L. T.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 269.
73. Pat. 1343770 (France), 1963; C. A., 1964, vol. 60, 8062h.
74. Pat. 3259642 (USA), 1961.
75. Pat. 1210848 (BRD), 1966; Organometal. Compd., 1966, vol. 8, N 4, p. 1322.
76. *Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1334.
77. *Hunt C. C., Doyle J. R.* — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1966, vol. 2, p. 283.
78. *Valcher S.* — Corsi e semin. chim. CNR e FG, 1968, N 12, p. 37; C. A., 1970, vol. 72, 17834.
79. *Valcher S., Alunni E.* — Ric. sci., 1968, vol. 38, p. 527.
80. Pat. 2720165 (BRD), 1979.
81. Pat. 2389636 (France), 1978.
- 81a. *Ольдекон Ю. А., Майер Н. А., Широкий В. М.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 89.
82. *Katz S., Weicher J. F., Voigt A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 6459.
83. *Wilkinson G., Birmingham J. M.* — Ibid., 1954, vol. 76, p. 6210.
84. *Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Winch B. L., Nesmeyanov A. N.* — Tetrahedron Letters, 1964, p. 2881.
85. *Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Дубовицкий В. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1481.
86. *Несмеянов А. Н., Федин Э. И., Петровский П. В.* и др. — ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 659.
87. *Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Лазарева И. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2482.
88. Pat. 2870180 (USA), 1959; C. A., vol. 53, p. 11407.
89. *Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L.* — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 284.
90. *Rubezhov A. Z., Gubin S. P.* — Adv. Organometal. Chem., 1972, vol. 10, p. 347.
91. *Efraty A.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 1.
92. Pat. 828965 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 15402.
93. Pat. 1444659 (France), 1966; Bull. Officiel de la Propriété Industrielle, 1966, N 28.
94. Pat. 1093362 (BRD), 1960; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 1960, N 47, S. 2999.
95. Pat. 1116225 (BRD), 1962; Auszüge aus den Auslegungsschriften, 1961, N 44, S. 3057.
96. Pat. 3217022 (USA), 1965; Organometal. Compd., 1966, vol. 8, N 2, p. 55.
97. Pat. 3285946 (USA), 1966; ипр. по [6, p. 175].
98. *Pauson P. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2187.
99. *Riemschneider R., Nehrung R.* — Monatsh. Chem., 1959, Bd. 90, S. 568.
100. *Little W. F., Koestler R. C.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3245.
101. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
102. *Anderson A. G., Jr., Anderson R. G., Hollander G. T.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 131.
103. *McVey S., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 4312.
104. *King R. B., Bisnette M. B.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. 287.
105. *Illuminati G., Orttaggi G.* — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1968, vol. 43, p. 364, 1967; ПЖХИМ, 1969, 7Ж444.
106. *Несмеянов А. Н., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Головлева Л. Я.* — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1070.
107. *Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М.* — ЖОХ, 1971, т. 7, с. 1912.
108. *Köhler F. H., Matsubayashi G.-e.* — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 329.
109. Pat. 869058 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 3516f.
110. *Schmitt G., Özman S.* — Chem.-Ztg, 1976, Bd. 100, S. 143.
111. *Threlkel R. S., Berceaw J. E.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. 1.
112. Pat. 3010982 (USA), 1961; ипр. по [6, p. 194].
113. Pat. 3060215 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 6865.
114. Pat. 3062854 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 9145.
115. А. с. 278693 (СССР)/Зайцев В. А., Кабанов Б. К. Опубли. в Б. И., 1970, № 6.

116. А. с. 280478 (СССР)/Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егорова А. А. и др. Опубл. в Б. И., 1970, № 28.
117. Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Сиднев А. И., Козлова Т. Н. — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 123.
118. Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T., Deck E. P. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1986.
119. Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T. — Ibid., 1961, vol. 26, p. 1790.
120. Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А. и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1749.
121. Goldberg S. I., Mayo D. W., Vogel M. et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
122. Kumada M., Mimura K., Ishikawa M., Shiina K. — Tetrahedron Letters, 1965, p. 83.
123. Gleber G., Hallensleben M. L. — Makromol. Chem., 1967, Bd. 104, S. 77.
124. Osregby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
125. Knox G. R., Pauson P. L. — Ibid., p. 4615.
126. Рыбинская М. И., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Погребняк А. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2063.
127. Christopher R. E., Venenzi L. M. — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 219.
128. Schaaf R. L., Lenk C. T. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 3430.
129. McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847.
130. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2649.
131. Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E. — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 860.
132. Anderson G. K., Cross R. J., Phillips I. G. — Chem. Commun., 1978, p. 709.
133. Köhler F. H., Prossdorf W. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 5970.
134. Kauffmann T., Ennen J., Lhotak H. et al. — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, S. 321.
135. Christopher R. E., Venanzi L. M. — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 489.
136. Pat. 2849470 (USA), 1958; цит. по [6, п. 28].
137. Richards E., Benson R. E., Lindsay R. V. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 5471.
138. Pat. 2912449 (USA), 1959; цит. по [6, п. 76].
139. Knox G. R., Pauson P. L. — Proc. Chem. Soc., 1958, p. 289.
140. Koestler R. C., Little W. F. — Chem. and Ind., 1958, p. 1589.
141. Pauson P. L., Knox G. R., Munro J. D., Osgerby J. M. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 37.
142. Little W. F., Koestler R. C. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3247.
143. Knox G. R., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4610.
144. Knox G. R., Munro J. D., Pauson P. L. et al. — Ibid., p. 4619.
145. Писарева С. А., Соколова Е. Б., Шебанова М. П. — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1964, вып. 46, с. 18.
146. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Чжоу Хэн-цзинь, Писарева С. А. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 2693.
147. Watts W. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 855.
148. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Кудрявцева Г. А., Егорова И. В. — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1591.
149. Couturier S., Gautheron B., Renaut P., Tainturier G. — Comp. rend., 1977, vol. C284, p. 323.
150. Couturier S., Gautheron B. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 157, p. C61.
151. Leblanc J. C., Moise C. — Ibid., 1976, vol. 120, p. 65.
152. Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 6001.
153. Mueller-Westerhoff U. T., Nazzari A., Prossdorf W. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 205, p. C21.
154. Pauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
155. Mueller-Westerhoff U. T. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 4639.
156. Cassens A., Eilbracht P., Mueller-Westerhoff U. T. et al. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 205, p. C17.
157. Pat. 3035075 (USA), 1962; цит. по [6, п. 179].
158. Pat. 3063974 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 11404.
159. Pat. 1052401 (BRD), 1959; C. A., 1961, vol. 55, 18770.
160. Lüttringhaus A., Kullick W. — Angew. Chem., 1958, Bd. 70, S. 438.
161. Reinhart K. L., Jr., Frerichs A. K., Kittle P. A. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4111.
162. Pat. 858134 (Gr. Brit.), 1961; Abridgments of specifications, 1961, vol. 4b, p. 492.
163. Кошутин В. И. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1185.
164. Lüttringhaus A., Kullick W. — Makromol. Chem., 1961, Bd. 44/46, S. 669.
165. Katz T. J., Acton N., Martin G. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2804.
166. Watts W. E., Lentzner H. L. — Chem. Commun., 1970, p. 26.
167. Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 4343.
168. Katz T. J., Acton N., Martin G. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 2934.
169. Brunner H., Lukas R., Woditsch A. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C49.
170. Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 94, p. 9272.
171. Le Vanda C., Bechgaard K., Cowan D. O. et al. — Ibid., 1976, vol. 98, p. 3181.
172. Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И. — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.
173. Pauson P. L., Wilkinson G. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2024.

174. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Шелудяков В. Д. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 3379.
175. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Чжоу Хэн-цзинь. — Там же, 1963, т. 33, с. 217.
176. King R. B., Bisnette M. B. — Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 796.
177. Scheider R. S. — J. Polym. Sci., C, 1970, N 29, p. 27.
178. Fischer E. O., Seus D. — Ztschr. Naturforsch., 1953, Bd. 8b, S. 694.
179. Osiecki J. H., Hoffman C. J., Hollis D. P. — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 107.
180. Pat. 3013040 (USA), 1961; цит. по [6, p. 23].
181. Pat. 3052704 (USA), 1962; Official Gazette, 1962, vol. 782, N 1, p. 218.
182. Katz T. J., Rosenberg M. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2030.
183. Katz T. J., Acton N., McGinnis J. — Ibid., 1972, vol. 94, p. 6205.
184. Katz T. J., Mrowka J. J. — Ibid., 1967, vol. 89, p. 1105.
185. Volz H., Draese R. — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3207.
186. Riemschneider R. — Ztschr. Naturforsch., 1962, Bd. 17b, S. 133.
187. Katz T. J., Slusarek W. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 4259.
188. Churchill M. R., Wormald J. — Chem. Commun., 1968, p. 1033.
189. Churchill M. R., Wormald J. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 716.
190. Katz T. J., Schulman J. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3169.
191. Katz T. J., Balogh V., Schulman J. — Ibid., 1968, vol. 90, p. 734.
192. Lijima S., Motoyama I., Sano H. — Chem. Letters, 1979, p. 1349.
193. Oda M., Breslow R. — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2537.
194. Bauer K. — Angew. Chem., 1969, Bd. 81, S. 150.
195. Efraty A., Jubran N. — Inorg. chim. acta, 1980, vol. 44, p. L191.
196. Mathey F., Mitschler A., Weiss R. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 3537.
197. Abel E. W., Clark N., Towers C. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, p. 1552.
198. De Lauzon G., Mathey F., Simalty M. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 156, p. C33.
199. De Lauzon G., Deschamps B., Fischer J. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 994.
200. Volz H., Kowarsch H. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. C27.
201. Weiss R., Grimes R. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 8087.
202. Weiss R., Grimes R. N. — Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 3291.
203. Churchill M. R. — In: Progress inorganic chemistry. N. Y., 1970, vol. 11, p. 53; РЖХим, 1973, 22B27.
204. Turnbull A. G. — Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 2059.
205. Miller S. A., Tebbboth J. A., Tremaine J. F. — J. Chem. Soc., 1952, p. 632.
206. Pat. 767268 (Gr. Brit.), 1957; C. A., 1957, vol. 51, 13937i.
207. Pat. 2769828 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 9707g.
208. Pat. 737110 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956, vol. 50, 13086i.
209. Timms P. L. — Chem. Commun., 1969, p. 1033.
210. Домрачев Г. А., Зиновьев В. Д. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1429.
211. Tan T.-S., Fletcher J. L., McGlinchey M. J. — Chem. Commun., 1975, p. 771.
212. Несмеянов А. Н., Разуваев Г. А., Материюкова Р. Б. и др. — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 2132.
213. Gladysz J. A., Fulcher J. G., Ugolic R. C. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 3388.
214. Lee Hanlan A. J., Ugolic R. C., Fulcher J. G. et al. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1543.
215. Pat. 3880743 (USA), 1975; Official Gazette, 1975, vol. 933, N 5, p. 2215.
216. Kanellakopoulos-Drossopoulos W., Wiles D. R. — Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 215.
217. Pat. 2898360 (USA), 1959; Chem. Zbl., 1960, Bd. 131, S. 10815.
218. Pat. 764058 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1958, vol. 52, p. 5480b.
219. Pat. 2804468 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, p. 2086d.
220. Riemschneider R., Grabitz E.-B. — Monatsch. Chem., 1958, Bd. 89, S. 748.
221. Riemschneider R., Helm D. — Ztschr. Naturforsch., 1959, Bd. 14b, S. 811.
222. Pat. 43979 (DDR), 1965; C. A., 1966, vol. 64, p. 17642a.
223. Pat. 2817674 (USA), 1957; цит. по [6, p. 6].
224. Pat. 1086656 (France), 1955; Chem. Zbl., 1958, Bd. 129, S. 560.
225. Riemschneider R., Helm D. — Ztschr. Naturforsch., 1961, Bd. 16b, S. 234.
226. Budesinsky B. W., Svec J. — Talanta, 1972, vol. 19, p. 87.
227. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П. — ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 122.
228. Pat. 3032569 (USA), 1956; C. A., 1962, vol. 57, p. 13807.
229. Уилкинсон Дж. — В кн.: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 8, с. 67.
230. Pruett R. L., Morehouse E. D. — Adv. Chem. Ser., 1959, vol. 23, p. 368.
231. Малахов В. Н., Палицын Н. П., Пискунова Е. М. — Журн. прикл. химии, 1967, т. 40, с. 2574.
232. Streitwieser A. — Tetrahedron Letters, 1960, N 6, p. 23.
233. А. с. 176293 (СССР)/Малахов В. Н., Палицын Н. П., Пискунова Е. М. Опубл. в Б. И., 1965, № 22, с. 28.
234. Pat. 3057899 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 3460.
235. Pat. 3071605 (USA), 1963; C. A., 1963, vol. 58, 12602.

236. *Seyferth D., Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4179.
237. *Тумос А. И., Лусуцына Е. С., Шелетова М. Р.* — ДАН СССР, 1954, т. 130, с. 341.
238. *Witting G., Härle H., Knauss E., Niethammer K.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 951.
239. *Соколова Е. Б., Шеланова М. П., Пиколова Л. Ф.* — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 332.
240. *Watanabe H., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 38, p. 853.
241. *Jones K., Lappert M. F.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 295.
242. *Gelius R., Uhlmann W., Sperling W.* — Ztschr. Chem., 1966, Bd. 6, S. 227.
243. Pat. 986027 (Gr. Brit.), 1965; Abridgments of specifications, 1964, C2, p. 191.
244. Pat. 4057/65 (Jap.), 1965; Derwent Japanese Patent Report, 1965, vol. 4. N 10, p. 5.
245. Pat. 17013 (Isr.), 1963; C. A., 1964, vol. 60, 9314.
246. Pat. 3382268 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59377.
247. *Sohar P., Kuzmann J.* — J. Mol. Structure, 1969, vol. 3, p. 359.
248. *Salisová M., Alper H.* — Angew. Chem., 1979, Bd. 91, S. 858.
249. Pat. 2791597 (USA), 1957; C. A., 1957, vol. 51, 15560.
250. Pat. 1101418 (BRD), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 10193.
251. Pat. 744450 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 491.
252. Pat. 2819736 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5480.
253. Pat. 2898359 (USA), 1959; цит. по [6, p. 181].
254. *Piper T. S., Cotton F. A., Wilkinson G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1955, vol. 1, p. 165.
255. *Braunstein P., Gehand J., Gross M., Lemoine P.* — J. Therm. Anal., 1975, vol. 8, p. 109; РЖХИМ, 1976, 4B107.
256. *Giannotti C., Merle G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 97.
257. *Eisenstadt A., Scharf G., Fuchs B.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 679.
258. *Захаркин И. И., Орлова И. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 209.
259. *Herrman W. A., Huber M.* — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 3124.
260. *Freeman M. B., Sneddon L. G., Huffman J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5194.
261. *Freeman M. B., Sneddon L. G.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 4125.
262. *Hallam B. F., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1956, p. 3030.
263. *Несмеянов А. П., Ченская Т. В., Бабакина Г. М., Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1187.
264. *Mathey F., Lampin J.-P.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 128, p. 297.
265. *Chaarier C., Mathey F.* — Tetrahedron Letters, 1978, p. 2407.
266. *Mathey F.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, p. 77.
267. *Mathey F.* — Ibid., 1978, vol. 154, p. C13.
268. *Thiollet G., Mathey F., Poiblane R.* — Inorg. chim. acta, 1979, vol. 32, p. L67.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНОВ¹

I. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен является объектом многочисленных исследований методами колебательной спектроскопии. Данные о спектре ИК-поглощения Cr_2Fe имеются уже в первых работах, посвященных исследованию химических свойств этого комплекса.

Первое подробное изучение колебательных спектров Cr_2Fe , включающее также измерения его спектра КР, проведено Липпинкотом и Нельсоном [1], которые предложили отнесения для частот основных колебаний молекулы, основанные на сравнении со спектрами других ароматических систем, в первую очередь бензола.

Данные Липпинкота и Нельсона [1] неоднократно пересматривались и уточнялись в последующих исследованиях. Здесь прежде всего следует отметить работы [2—7], в которых были изучены спектры ИК-поглощения и КР кристаллического Cr_2Fe при низких температурах, позволившие получить сведения о картине расщепления полос поглощения низкотемпературной фазы комплекса, что дало возможность выделить в спектре полосы, обусловленные вырожденными колебаниями. Значительную помощь при отнесениях частот основных колебаний Cr_2Fe оказали данные о спектре полностью дейтерированного соединения [1, 4], а также измерения спектров ряда родственных соединений: изоэлектронного иона кобальтоцена [8], рутеноцена [1, 3, 6, 7, 9], осмоцена [6, 7], других металлоценов, особенно тех, где связь М—Сr имеет в значительной мере ионный характер [10—15].

Сравнительный анализ колебательных спектров большого числа циклопентадиенильных комплексов, основанный на сопоставлении параметров спектров циклопентадиенильных комплексов с различным типом связи М—Сr, в целом подтвердил правильность многих отнесений, предложенных Липпинкотом и Нельсоном, изменив лишь некоторые из них [16].

Молекула ферроцена обладает высокой симметрией (D_{5d} в кристалле и D_{5h} в газообразном состоянии), и ее колебательный спектр должен по этой причине отличаться сравнительной простотой.

Нормальные колебания Cr_2Fe распределяются по типам симметрии группы D_{5d} (D_{5h}) следующим образом:

$$\Gamma = 4A_{1g}(A_1') + 2A_{1u}(A_1'') + A_{2g}(A_2') + 4A_{2u}(A_2'') + 5E_{1g}(E_1') + 6E_{1u}(E_1') + \\ + 6E_{2g}(E_2') + 6E_{2u}(E_2'').$$

Согласно правилам отбора, которые одинаковы для обеих групп симметрии, в спектре КР Cr_2Fe разрешены лишь колебания A_{1g} , E_{1g} и E_{2g} ², а в спектре ИК-поглощения — колебания A_{2u} и E_{1u} .

Из 34 колебаний молекулы 28 по приближенной форме являются колебаниями Сr-колец, а шесть — колебаниями скелета молекулы, т. е. колебаниями лигандов Сr как целого относительно центрального атома металла.

Поскольку механическое взаимодействие координат разных Сr-колец через атом металла невелико, то колебания лигандов одной и той же формы (синфазные или антифазные относительно центра инверсии, например

¹ Эта глава написана доктором химических наук В. Т. Алексаняном.

² Дальнейшее изложение для определенности ведется в терминах группы симметрии D_{5d} для модели Cr_2Fe .

Таблица 1. Корреляции колебаний и типов симметрии для иона $C_5H_5^- (D_{5h})$, фрагмента $CrM (C_{5v})$ и модели $Cr_2M (D_{5d})$

Номер колебания	Ион $C_5H_5^- (D_{5h})$		CrM (C_{5v})		Cr ₂ M (D_{5d})						Приближенная форма колебания
	тип симметрии	правила отбора	тип симметрии	правила отбора	Синфазные колебания			Антифазные колебания			
					номер колебания	тип симметрии	правила отбора	номер колебания	тип симметрии	правила отбора	
ν_1	A'_1	КР	A_1	ИК, КР	ν_1	A_{1g}	КР	ν_8	A_{2u}	ИК	ν_{CH}
ν_2	A'_1	КР	A_1	ИК, КР	ν_2	A_{1g}	КР	ν_9	A_{2u}	ИК	ν_{CC}
ν_3	A''_2	ИК	A_1	ИК, КР	ν_3	A_{1g}	КР	ν_{10}	A_{2u}	ИК	ρ_{CH}
ν_4	—	—	A_1	ИК, КР	ν_4	A_{1g}	КР	ν_{11}	A_{2u}	ИК	ν_{M-L}
ν_5	A'_2	Колебание не активно	A_2	Колебание не активно	ν_5	A_{2g}	Колебание не активно	ν_6	A_{1u}	Колебание не активно	β_{CH}
								ν_7	A_{1u}	То же	Крутильное колебание
ν_6	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{12}	E_{1g}	КР	ν_{17}	E_{1u}	ИК	ν_{CH}
ν_7	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{13}	E_{1g}	КР	ν_{18}	E_{1u}	ИК	ν_{CC}
ν_8	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{14}	E_{1g}	КР	ν_{19}	E_{1u}	ИК	β_{CH}
ν_9	E''_1	КР	E_1	ИК, КР	ν_{15}	E_{1g}	КР	ν_{20}	E_{1u}	ИК	ρ_{CH}
ν_{10}	—	—	E_1	ИК, КР	ν_{16}	E_{1g}	КР	ν_{21}	E_{1u}	ИК	ν_{M-L}
								ν_{22}	E_{1u}	ИК	δ_{CrMCr}
ν_{11}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{23}	E_{2g}	КР	ν_{29}	E_{2u}	Колебание не активно	ν_{CH}
ν_{12}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{24}	E_{2g}	КР	ν_{30}	E_{2u}	То же	ν_{CC}
ν_{13}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{25}	E_{2g}	КР	ν_{31}	E_{2u}	»	β_{CH}
ν_{14}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{26}	E_{2g}	КР	ν_{32}	E_{2u}	»	γ_{CCC}
ν_{15}	E''_2	Колебание не активно	E_2	КР	ν_{27}	E_{2g}	КР	ν_{33}	E_{2u}	»	ρ_{CH}
ν_{16}	E''_2	То же	E_2	КР	ν_{28}	E_{2g}	КР	ν_{34}	E_{2u}	»	χ_{CCC}

Таблица 2. Частоты основных колебаний ферроцена

Номер колебания	Тип симметрии	Правила отбора	Приближенная форма колебания	Частота колебаний, cm^{-1}		
				[1]	[8]	[6, 7, 16]
ν_1	A_{1g}	КР	ν_{CH}	3099	3112	3109
ν_2	A_{1g}	КР	ν_{CC}	1108	1106	1096
ν_3	A_{1g}	КР	ρ_{CH}	(804)	815	814
ν_4	A_{1g}	КР	ν_{M-L}	303	311	309
ν_5	A_{2g}	КР	β_{CH}	1257	—	1255
ν_6	A_{1u}	Колебание не активно	β_{CH}	(1200)	—	—
ν_7	A_{1u}	То же	Крутильное колебание	—	—	—
ν_8	A_{2u}	КР	ν_{CH}	3085	3098	3100
ν_9	A_{2u}	КР	ν_{CC}	1108	1107	1110
ν_{10}	A_{2u}	КР	ρ_{CH}	811	818	815
ν_{11}	A_{2u}	КР	ν_{M-L}	478	477	476
ν_{12}	E_{1g}	КР	ν_{CH}	3085	3089	3100
ν_{13}	E_{1g}	КР	ν_{CC}	1408	1414	1410

Таблица 2 (продолжение)

Номер колебания	Тип симметрии	Правила отбора	Приближенная форма колебания	Частота колебаний, см ⁻¹		
				[1]	[8]	[6, 7, 16]
ν_{14}	E_{1g}	КР	β_{CH}	1010	1001	1000
ν_{15}	E_{1g}	КР	ρ_{CH}	(800)	815	846
ν_{16}	E_{1g}	КР	ν_{M-L}	388	393	389
ν_{17}	E_{1u}	ИК	ν_{CH}	3075	3098	3081
ν_{18}	E_{1u}	ИК	ν_{CC}	1411	1414	1411
ν_{19}	E_{1u}	ИК	β_{CH}	1002	1006	1005
ν_{20}	E_{1u}	ИК	ρ_{CH}	834	840	844
ν_{21}	E_{1u}	ИК	ν_{M-L}	492	490	494
ν_{22}	E_{1u}	ИК	δ_{CrMCr}	170	179	—
ν_{23}	E_{2g}	КР	ν_{CH}	3085	3103	3088
ν_{24}	E_{2g}	КР	ν_{CC}	1560	1358	1356
ν_{25}	E_{2g}	КР	β_{CH}	1178	1197	1058
ν_{26}	E_{2g}	КР	γ_{CCC}	(900)	—	900
ν_{27}	E_{2g}	КР	ρ_{CH}	1050	1062	—
ν_{28}	E_{2g}	КР	χ_{CCC}	(500)	600	597
ν_{29}	E_{2u}	Колебание не активно То же	ν_{CH}	(3100)	—	3104
ν_{30}	E_{2u}		ν_{CC}	(1560)	—	1357
ν_{31}	E_{2u}		ρ_{CH}	(1170)	—	1058
ν_{32}	E_{2u}		γ_{CCC}	(900)	—	902
ν_{33}	E_{2u}		ρ_{CH}	(1050)	—	—
ν_{34}	E_{2u}		χ_{CCC}	(500)	—	569

колебания типов симметрии A_{1g} и A_{2u} , E_{1g} и E_{1u} и другие) не должны существенно различаться по частоте. По этой причине спектры ИК-поглощения и КР ферроцена, несмотря на действие альтернативного запрета, должны обнаруживать сходство в положении полос.

При рассмотрении спектра колебаний Cr-лиганда в Cr_2Fe полезно сопоставить его с данными о колебаниях свободного иона $C_5H_5^-$ [13]. Последний обладает симметрией D_{5h} , и многие колебания этого иона запрещены и в ИК-, и в КР-спектрах либо в одном из них. Координация Cr-лиганда приводит к нарушениям правил отбора для свободного иона, притом тем большим, чем больше возмущающее действие атома металла. Непосредственное сопоставление спектров ковалентных комплексов Cr_2M (в том числе Cr_2Fe) со спектрами иона $C_5H_5^-$ Cr-комплексов с преимущественно ионной связью $Cr-M$ [16] позволило проверить справедливость отнесений колебаний Cr-лиганда, предложенных в работе [1].

Корреляции колебаний и типов симметрии иона $C_5H_5^-$ (D_{5h}), фрагмента CrM (C_{5v}) и модели Cr_2M приведены в табл. 1.

Приближенные формы скелетных колебаний Cr_2Fe показаны на рис. 1. Четыре колебания — ν_4 (A_{1g}), ν_{11} (A_{2u}), ν_{16} (E_{1g}) и ν_{21} (E_{1u}) — по форме являются валентными, поскольку сопровождаются изменением расстояний $M-C$. При этом колебания ν_4 и ν_{16} часто именуют собственно валентными колебаниями, хотя это и неправильно, а колебания ν_{16} и ν_{21} — качательными (tilting vibrations). Колебание ν_{22} (E_{1u}) является по форме деформационным, а колебание ν_7 (A_{1u}) — крутильным.

В табл. 2 приведены отнесения частот основных колебаний Cr_2Fe , предложенные в работах [1, 6–8, 16]. Эти данные требуют некоторых пояснений.

Поскольку многие колебания Cr_2Fe запрещены правилами отбора в спектрах ИК-поглощения и КР, то отнесения частот этих колебаний были первоначально даны на основе сравнения с другими сходными молекулярными системами [1]. Большинство этих отнесений были подтверждены последующими более тщательными исследованиями спектра Cr_2Fe при низких температурах. Из-за низкой позиционной симметрии молекулы Cr_2Fe в решетке кристалла (C_1 или C_i) правила отбора менее жесткие, в спектрах кристаллов многие колебания разрешены и их удастся идентифицировать.

Первоначально Липпинкот и Нельсон отнесли слабую линию КР Cr_2Fe при 1350 см^{-1} к составному тону, а к колебаниям кольца ν_{30} отнесли слабые ИК-полосы в области $\sim 1560\text{ см}^{-1}$ [1]. Последующие исследования, особенно измерения спектров КР ряда металлоценов (в том числе и Cr_2Fe), показали, что линия $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ принадлежит основному тону, а именно ν_{24} . Соответствующее антифазное колебание ν_{30} было обнаружено в ИК-спектрах низкотемпературной фазовой модификации Cr_2Fe и других металлоценов Cr_2M [6, 7].

В спектре КР ферроцена имеется слабая линия при 1191 см^{-1} [1, 3], которая отнесена к колебанию ν_{25} , но, как показали измерения спектров растров и расплава [17], эта линия оказалась поляризованной и поэтому была интерпретирована как обертона неплоского колебания Cr -кольца ($2\nu_{28}$, $2\nu_{34}$), усиленный за счет резонанса Ферми с колебанием ν_2 , проявляющимся в спектре КР ферроцена в виде очень сильной линии.

Большинство авторов вслед за Липпинкотом и Нельсоном [1] относят полосы, наблюдаемые в спектрах Cr_2Fe в области $\sim 1050\text{ см}^{-1}$, к неплоским колебаниям ν_{CH} Cr -кольца (ν_{27} , ν_{33} , см. табл. 1 и 2). Однако анализ спектров других циклопентадиенильных комплексов, особенно ионно связанных циклопентадиенильных соединений, приводит к иному выводу. В спектрах КР последних линия $\sim 1050\text{ см}^{-1}$ одна из наиболее сильных и отнесена к разрешенному для C_5H_5 -иона колебанию ν_{13} (E'_2). Поэтому это же отнесение сделано и для соответствующих полос Cr_2Fe [16].

Спектр колебаний Cr -лиганда в Cr_2Fe практически не отличается по набору частот от спектров Cr -лиганда в других циклопентадиенильных соединениях, например ионного типа. Так, ИК-спектры циклопентадиенидов щелочных металлов имеют полосы примерно при тех же значениях частот, что и Cr_2Fe . Существенные сдвиги испытывают лишь полосы неплоских деформационных колебаний, расположенные в области $\sim 800\text{ см}^{-1}$. Замечено, что значения частот колебаний этого рода закономерно снижаются по мере увеличения ионного характера связи $\text{M}-\text{Cr}$ [18]. Однако распределение интенсивности в спектре Cr -лиганда существенно зависит от характера связи $\text{M}-\text{Cr}$ [19], что связано с возмущающим действием металла. Все эти особенности, с одной стороны, позволяют легко устанавливать наличие Cr -лиганда в комплексе и, с другой стороны, делать выводы о характере связи $\text{M}-\text{Cr}$ [19].

В низкочастотной области спектра Cr_2Fe расположены полосы скелетных колебаний комплекса. В спектре КР выделяется интенсивная линия

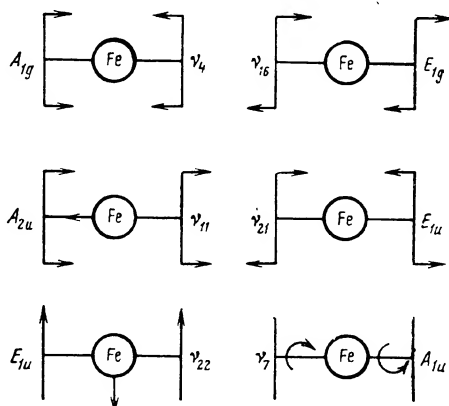


Рис. 1. Формы скелетных колебаний Cr_2Fe

симметричного валентного колебания металл—лиганд ν_4 при 309 см^{-1} . Полоса соответствующего по форме антифазного колебания ν_{11} в ИК-спектре находится при 478 см^{-1} . К качательным колебаниям ν_{16} и ν_{21} относятся линия КР средней интенсивности при 389 см^{-1} и ИК-полоса при 492 см^{-1} соответственно. В табл. 3 приведены значения силовых постоянных K_{M-L} для Cr_2Fe и других металлоценов, вычисленные в приближении точечных масс ($M_{\text{C}_5\text{H}_5} = 65$). Обращает на себя внимание увеличение K_{M-L} в ряду Cr_2Fe — Cr_2Ru — Cr_2Os , а также при переходе от Cr_2Fe к изоэлектронному Cr_2Co^+ .

Таблица 3. Частота скелетных колебаний в спектрах и значения силовых постоянных комплексов Cr_2M [8, 11, 17, 18]

Комплекс	ν_4	ν_{11}	ν_{16}	ν_{21}	ν_{22}	$K_{M-L} \cdot 10^6, \text{ см}^{-2}$
Cr_2Fe	309	476	389	494	179	4,89
Cr_2Ru	320	385	402	446	168	5,17
Cr_2Os	349	353	419	424	163	5,86
Cr_2Co^+	315	495	386	455	172	5,25
Cr_2Co	—	355	—	464	—	—
Cr_2Ni	258	355	210	?	—	3,16
Cr_2Cr	274	408	375	435	—	3,67

Слабая полоса около 170 см^{-1} в ИК-спектре Cr_2Fe отнесена к деформационному колебанию ν_{22} . Наконец, на основании анализа данных измерений длинноволнового ИК-спектра Cr_2Fe при низких температурах предложено отнесение слабой полосы при 44 см^{-1} к крутильному колебанию ν_6 [20]. Низкое значение частоты этого колебания согласуется с имеющимися данными, свидетельствующими о том, что барьер поворота двух Cr -колец друг относительно друга невелик и лежит, согласно [5, 20—24], между 0 и 2,3 эв. Данных о значениях ν_6 в других металлоценах практически нет. Так, согласно данным [25], столь же низко значение ν_6 у хромоцена в основном электронном состоянии — 25 см^{-1} .

При введении в Cr -кольцо заместителей его спектр видоизменяется. Сняты ИК-спектры большого числа различных производных ферроцена. Были найдены закономерности, позволяющие устанавливать наличие в Cr -кольце заместителей, а также, в благоприятных случаях, определять их расположение.

Так, исследование ИК-спектров производных ферроцена [26—29] привело к установлению правила «9—10 $\mu\text{м}$ », подтвержденного на примерах производных ферроцена и других металлоценов [30—34]. Оказалось, что характерные полосы Cr -кольца при ~ 1000 и $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ сдвигаются при введении заместителей. Вместо полосы $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ появляются одна—две полосы в области 1020 — 1060 см^{-1} . Наблюдаются изменения спектра и в области 1400 — 1500 см^{-1} [35, 36].

Есть также попытки найти закономерности, позволяющие различать 1,2- и 1,3-дизамещенные цикlopентадиенильные кольца в производных ферроцена [37]. Полезность этих данных при установлении структуры производных ферроцена несомненна.

II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СОЛЕЙ ФЕРРОЦЕНИЯ

По сравнению с ферроценом и его производными колебательные спектры солей ферроценния, Cr_2Fe^+ , изучены значительно хуже. До недавнего времени были известны лишь спектры ИК-поглощения, которые были получены

для ряда солей Cr_2Fe^+ [38—44], а также солей некоторых производных [45, 46]. В последние годы измерены также спектры КР некоторых соединений этого класса, пока в низкочастотной области [46—48].

Катион ферроцена имеет строение, аналогичное исходному ферроцену (см., например, [46]) с симметрией D_{5d} или D_{5h} , и, следовательно, такое же распределение нормальных колебаний по типам симметрии групп D_{5d} и D_{5h} , как и Cr_2Fe .

Таблица 4. Частоты колебаний Cr-лиганда в ИК-спектрах поглощения солей Cr_2Fe^+ [41]

Симметрия колебания	Номер колебания	Приближенная форма колебания	Частоты, см^{-1}	
			соли ферроцена [41]	ферроцен
A_{2u}	ν_8	ν_{CH}	3100—3108	3103
	ν_9	ν_{CC}	1110—1116	1106
	ν_{10}	ρ_{CH}	779—786	811
	ν_{11}	Валентное колебание M—L	405—423	478
E_{1u}	ν_{17}	ν_{CH}	3100—3108	3085
	ν_{18}	ν_{CC}	1412—1421	1411
	ν_{19}	β_{CH}	1001—1017	1002
	ν_{20}	ρ_{CH}	841—860	834 (844, 854)
	ν_{21}	Качательное колебание M—L	490—501	492
E_{2u}	ν_{31}	β_{CH}	1046—1054 *	1050
	ν_{32}	γ_{CCC}	874—886	880

* Эта полоса отнесена к ν_{33} (E_{2u}) [41].

Анализ колебательного спектра Cr-лиганда по данным спектров ИК-поглощения солей Cr_2Fe^+ произведен в работах [38, 41, 43]. Оказалось, что значения частот колебаний Cr-лиганда в катионе Cr_2Fe^+ примерно такие же, что и в Cr_2Fe (табл. 4). Следовательно, при рассмотрении этих данных можно воспользоваться некоторыми результатами, полученными для Cr_2Fe . Так, полосу в области $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$ правильнее отнести к колебаниям β_{CH} (ν_{25} , ν_{31}), а не к колебаниям ρ_{CH} (ν_{27} , ν_{33}), как это предполагается в работе [41]. Частоты активных в КР колебаний Cr-лиганда неизвестны, так как спектр КР в области $> 600 \text{ см}^{-1}$ не получен из-за сильного поглощения³.

Данные о скелетных колебаниях комплекса Cr_2Fe^+ полнее; здесь имеются и измерения спектров КР.

К активным в ИК-спектре колебаниям ν_{11} и ν_{21} отнесены [41] относительно слабые полосы в области $400—500 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 4). Дугган и Хендриксон [46] обращают внимание на значительное снижение значения частоты ν_{11} в Cr_2Fe^+ по сравнению с Cr_2Fe , что плохо согласуется со слабосвязывающим характером орбитали e_{2g} , замечая при этом, что частота синфазного аналога этого колебания, ν_4 , в спектрах КР солей Cr_2Fe^+ практически такая же, что в Cr_2Fe , и лежит примерно при 300 см^{-1} .

Линия качательного колебания ν_{16} в спектрах КР солей Cr_2Fe^+ достоверно не идентифицирована. Этому колебанию приписывают одну из очень слабых линий в области 400 см^{-1} [47].

³ Для возбуждения спектра КР была использована линия 6328 Å He—Ne-лазера [46—48].

В спектрах КР солей Cr_2Fe^+ ; полученных при очень низких температурах, обнаружена сильная линия около 200 см^{-1} , отнесенная к чисто электронному переходу [47, 48] (см. ниже).

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Обширные исследования электронных спектров поглощения ферроцена выполнены в различных условиях: в растворах, в том числе замороженных [40, 49—63], в матрицах благородных газов и метана [61], в кристаллическом состоянии [52, 54, 63—67] и в парах [49].

Дополнительная информация о числе и природе электронных переходов получена также при исследовании спектров магнитного кругового дихроизма в области $15\,000\text{—}50\,000\text{ см}^{-1}$ [59, 68, 69].

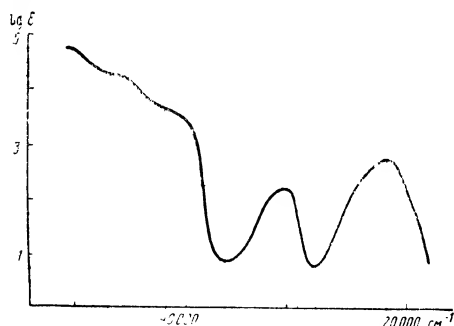


Рис. 2. Спектр поглощения раствора Cr_2Fe в изопентане [52]

В спектрах растворов выделяются четыре полосы поглощения (рис. 2), которые наблюдаются и в спектрах замещенных ферроценов. Более детальное исследование ферроцена (измерения спектров паров и в матрицах благородных газов) обнаруживает ряд новых черт. Так, в длинноволновой области спектра найдены [49] два очень слабых поглощения с минимумами при $14\,000$ и $16\,500\text{ см}^{-1}$, ряд дополнительных переходов обнаружен также и в коротковолновой области спектра ($18\,000\text{—}50\,000\text{ см}^{-1}$). Всего, согласно дан-

ным [49], в области $14\,000\text{—}50\,000\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы 11 электронных переходов. Кроме того, методом магнитного кругового дихроизма найдены еще три полосы поглощения в этой же области спектра [69].

Сравнительно мало информации, полезной для интерпретации электронного спектра, получено из измерений спектров поглощения кристаллического ферроцена. Наиболее хорошо изученная длинноволновая область спектра не обнаруживает колебательной структуры. При измерении спектров монокристаллов [54] полосы показывают наличие слабого дихроизма. В то же время в спектре паров ряд полос обнаруживает колебательную структуру с участием колебания ν_4 и др. (табл. 5). Колебательная структура найдена также для некоторых полос в матричных спектрах [61].

Имеющиеся в литературе данные о способности ферроцена к люминесценции противоречивы. Согласно Скотту и Бэккеру, ферроцен имеет слабую

Таблица 5. Колебательная структура полос IVa и V в спектре поглощения монокристалла Cr_2Fe при $4,2\text{ К}$ [52, 66]

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Полоса IVa				Полоса V			
$19\,870 \pm 20$		$21\,510 \pm 10$	270	$29\,590 \pm 20$		$30\,950 \pm 20$	260
$20\,120 \pm 10$	250	$21\,770 \pm 10$	260	$29\,860 \pm 20$	270	$31\,210 \pm 20$	260
$20\,400 \pm 10$	280	$22\,050 \pm 10$	280	$30\,150 \pm 20$	290	$31\,500 \pm 20$	290
$20\,670 \pm 10$	270	$22\,330 \pm 10$	280	$30\,450 \pm 20$	300	$31\,760 \pm 20$	260
$20\,970 \pm 10$	300	$22\,640 \pm 10$	310	$30\,690 \pm 20$	240	$32\,020 \pm 20$	260
$21\,240 \pm 10$	270						

фосфоресценцию в области $20\,000\text{ см}^{-1}$ [51]. Этот результат был подвергнут сомнению [49], однако фосфоресценция Cr_2Fe была все же подтверждена при измерениях в матрицах благородных газов при низких температурах и при облучении светом с длиной волны 3000 Å [61].

Сводка результатов исследования электронных спектров ферроцена дана в табл. 6. Рассмотрим эти данные немного подробнее.

Таблица 6. Электронные спектры поглощения ферроцена

Полоса	Максимумы поглощения (см^{-1}) и интенсивности ϵ (в скобках) по данным различных авторов				
	[49]		[52]	[51]	[69] *
	в растворе	в газовой фазе			
I	14 000 (0,2)	—	—	—	—
II	16 500 (0,4)	—	—	—	—
III	18 900 (7,0)	—	18 900 (~ 7)	20 000	—
IVa	} 22 700 (102)	22 700 (~ 100)	21 800 (36)	25 000	4660
IVb			24 000 (72)		4260
Va	} 30 800 (579)	30 800 (< 100)	30 800 (49)	29 000	3350
Vb					3060
Vc					2886
VI	37 700 (1600)	37 700 (2000)	37 700 (1600)	35 000	2653
VII	} 41 600 (3500)	40 506 (?) (2000)	41 700 (3500)	40 500	2405
VIII		41 005 (?) (4520)			
IX	—	42 181 (0,0) (2800)	—	—	2204
X	—	46 933 (0,0) (9070)	—	—	2135
XI	—	49 661 (?)	—	—	—
XII	49 400 (51 400)	50 890 (0,0) (32 700)	50 000 (51 000)	50 000	1994
XIII	—	53 078 (0,0) (26 000)	—	—	—

* Максимумы даны в Å.

Полосы I и II зарегистрированы лишь при измерении спектров концентрированных растворов Cr_2Fe [49].

Наличие двух электронных переходов в области полосы IV, установленное в работе [52], было впоследствии подтверждено измерениями спектров магнитного кругового дихроизма [69]. Эти же измерения показывают [69], что в области полосы V на самом деле имеется три различных электронных перехода, а полосы X и XI, скорее всего, представляют собой один электронный переход. Такой же вывод сделан относительно полос VII и VIII [69].

Данные табл. 6 показывают, что электронный спектр поглощения ферроцена и его интерпретация представляют собой трудную задачу, решенную пока лишь частично.

При анализе электронного спектра ферроцена в литературе исходят из следующих положений: а) при электронном возбуждении последовательность одноэлектронных уровней в молекуле сохраняется; б) при отнесении переходов с преимущественно $3d$ — $3d$ -характером пользуются аргументами теории поля лигандов; в) привлекаются данные о сдвигах полос поглощения при введении в Cr -кольцо заместителей различной электронной природы, что позволяет выделить в спектре Cr_2Fe полосы, обусловленные переходами с внутримолекулярным переносом заряда (от лиганда к металлу и наоборот); г) привлекаются данные теоретических расчетов энергий переходов на низшие возбужденные состояния состояния молекулы.

Отметим, что последние расчеты дают противоречивые результаты об энергиях возбуждения Cr_2Fe и пока мало чем способствовали выявлению природы наблюдаемых электронных переходов.

Квантовохимические расчеты, как полумэмпирические [70—75], так и выполненные неэмпирическими методами [76—78], сходятся в том, что верхние занятые орбитали (a_{1g} , e_{2g}) и нижняя свободная орбиталь (e_{1g}^*) ферроцена имеют преимущественно d -характер. Единой точки зрения о порядке двух верхних занятых орбиталей в литературе нет. Согласно данным измерений фотоэлектронных спектров ферроцена $E_{a_{1g}} < E_{e_{2g}}$ [79, 80]. Анализ электронных спектров поглощения дает обратный порядок этих орбиталей, хотя аргументы, на которых основан этот вывод, не являются все же бесспорными. Рассмотрим имеющиеся данные о природе переходов в электронном спектре Cr_2Fe , приняв порядок орбиталей $e_{2g} < a_{1g} < e_{1g}^*$ [52].

Для одноэлектронных переходов с участием этих орбиталей имеются следующие возможности:

$$\dots e_{2g}^2 a_{1g}^2 \rightarrow \dots e_{2g}^2 a_{1g} e_{1g}^*{}^1; \text{ состояния } {}^3E_{1g}, {}^1E_{1g};$$

$$\dots e_{2g}^2 a_{1g}^2 \rightarrow \dots e_{2g}^2 a_{1g} e_{1g}^*{}^1; \text{ состояния } {}^3E_{1g}, {}^3E_{2g}, {}^1E_{1g}, {}^1E_{2g}.$$

Эти переходы запрещены по симметрии, а для переходов на возбужденные триплетные состояния имеется дополнительный запрет по спину. Измеренный спектр в длинноволновой части хорошо согласуется с запрещенным характером этих переходов — полосы имеют небольшую интенсивность (см. табл. 6).

Армстронг и сотр. [49] относят и полосы I — III к синглет-триплетным переходам. Ближайшие коротковолновые полосы относят к соответствующим синглет-синглетным переходам с участием уровней e_{2g} , a_{1g} и e_{1g}^* . Предложены [52] отнесения для этих переходов с учетом данных вычислений в рамках теории поля лигандов в сравнении с соответствующими результа-

Таблица 7. Частоты длинноволновых синглет-синглетных переходов в электронных спектрах поглощения ферроцена и родственных комплексов

Электронный переход	Cr_2Fe	Cr_2Ru	Cr_2Co^+
${}^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$	21 800	29 500	24 300
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$	24 000	32 500	26 400
${}^1A_{1g} \rightarrow b^1E_{1g}$	30 800	36 600	33 300

тами для изоэлектронных Cr_2Ru и Cr_2Co^+ (табл. 7). Для полосы V в литературе имеется и иное толкование; ее относят [81, 82] к переходу типа металл—лиганд на основании поведения этой полосы при замещении атомов водорода Cr -кольца электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Нильсен и сотр. [69] к $3d$ — $3d$ -переходу относят лишь одну из найденных ими компонент полосы V .

Высокая интенсивность полосы XII позволяет с полным основанием отнести ее к разрешенному переходу (с переносом заряда лиганд—металл, $e_{1u} \rightarrow e_{1g}^*$, верхнее состояние A_{2u} или E_{1u}) [49, 52, 61, 69]. Для остальных полос в спектре Cr_2Fe нет отнесений.

Таким образом, совокупность имеющихся данных позволяет считать надежными лишь отнесения длинноволновых полос в электронном спектре ферроцена к запрещенным переходам типа $3d$ — $3d$, хотя более детальные их отнесения нельзя считать окончательными.

IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНИЯ

Исследованиям электронных спектров солей ферроцения посвящено значительное число работ. Выполнены измерения спектров растворов, в том числе замороженных при температуре 77 К [52, 68, 83—87]. Получены также спектры ряда солей Cr_2Fe^+ при температуре 4,2 К [46, 52, 86, 88].

Таблица 8. Электронный спектр Cr_2Fe^+ в 10 М водном растворе LiCl [52]

Полоса	ν_{max} , см^{-1}	ϵ_{max}	Отнесение
I	16 200	450	${}^3E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1u}$
II *	17 700	250	} $3d-3d$
III *	19 100	190	
IV *	21 400	150	
V *	26 300	350	
VI	35 300	9 700	} Переходы с переносом заряда
VII	39 900	16 000	
VIII	50 500	14 000	

* Полосы II—V проявляются в виде перегибов на кривой поглощения.

В спектре поглощения Cr_2Fe^+ в области до $50\,000\text{ см}^{-1}$, согласно данным [52], имеется восемь полос поглощения (табл. 8), многие из которых проявляют себя в виде перегибов на кривой поглощения (рис. 3). В спектрах кристаллов, измеренных при низких температурах, хорошо проявляется колебательная структура длинноволновой полосы I, для которой произведен детальный анализ [46, 87].

Верхние занятые орбитали в ионе Cr_2Fe^+ те же, что и в Cr_2Fe : a_{1g} и e_{2g} . Порядок этих орбиталей практически однозначно следует из данных измерений магнитной восприимчивости солей Cr_2Fe^+ . Измеренные значения $\mu_{\text{эф}}$ ($2,34\text{ }\mu\text{В}$ для иодида [89] и $2,26\text{ }\mu\text{В}$ для пикрата [90]) значительно выше чисто спинового значения для одного неспаренного электрона ($1,73\text{ }\mu\text{В}$). Аналогичные результаты получены для ряда солей Cr_2Fe^+ [91]. Вывод об орбитальном вырождении основного электронного состояния следует из данных измерений спектров ЭПР [86, 92—97] и спектров ЯМР широких линий [98].

Из этих данных заключают, что катион Cr_2Fe^+ имеет электронную конфигурацию $\dots a_{1g}^2 e_{2g}^3$, ${}^2E_{2g}$. Основное состояние Cr_2Fe^+ расщеплено из-за спин-орбитального взаимодействия и возмущений в кристаллических полях более низкой симметрии, чем D_5 , на два кramerсовских дублета: ${}^2E_{3/2g}$ и ${}^2E_{1/2g}$ [46, 88, 94]. Величина расщепления $\Delta E = 2(\xi^2 + \delta^2)^{1/2}$, где ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, а δ — параметр возмущения кристаллическим полем [94], варьирует в довольно широких пределах и лежит, согласно [96, 99], в интервале $610-860\text{ см}^{-1}$. В литературе имеются различные оценки для величины параметра δ [87, 90, 99, 100].

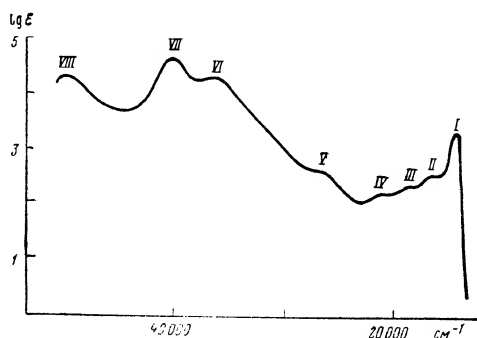
Рис. 3. Спектр поглощения раствора Cr_2Fe^+ в 0,01 М HClO_4 [52]

Таблица 9. Типы длинноволновых переходов в спектрах солей Cr_2Fe^+

Одноэлектронный переход	Характер перехода	Спектральный переход (приведены лишь разрешенные по спину переходы)
$\dots a_{1g}^2 e_{2g}^3 \rightarrow \dots a_{1g}^1 e_{2g}^4$	$3d-3d$	${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
$\dots a_{1g}^2 e_{2g}^3 \rightarrow \dots a_{1g}^1 e_{2g}^3 e_{1g}^1$	$3d-3d$	${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1g}$
$\dots a_{1g}^2 e_{2g}^3 \rightarrow \dots a_{1g}^2 e_{2g}^2 e_{1g}^1$	$3d-3d$	${}^2E_{2g} - {}^2E_{2g}$
		${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1g}$
		${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$
		${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
		${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$
$\dots e_{1u}^1 a_{1g}^2 e_{2g}^3 \rightarrow e_{1u}^2 a_{1g}^1 e_{2g}^3$	Перенос заряда $L \rightarrow M$	${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1u}$

В табл. 9 приведены различные типы возбуждения иона Cr_2Fe^+ .

Первые три одноэлектронных перехода с участием орбиталей a_{1g} , e_{2g} и e_{1g} являются $3d-3d$ -переходами, поскольку эти орбитали, как уже отмечалось выше, являются почти чистыми АО металла.

Четвертый одноэлектронный переход представляет собой перенос заряда от лиганда к металлу, так как орбиталь e_{1u} является, как показывают многочисленные расчеты, главным образом орбиталью лиганда [70, 75—78].

Переходы $\dots a_{1g}^2 e_{2g}^3 \rightarrow \dots a_{1g}^1 e_{2g}^4$ (${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) характеризует, если пренебречь энергией электронной релаксации, разность энергий высших занятых орбиталей a_{1g} и e_{2g} . Согласно данным о фотоэлектронных спектрах разность $\Delta E_{a_{1g}, e_{2g}}$ составляет 2800—3000 см^{-1} [79, 80, 95]. Из измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости получены как высокие (2315 см^{-1} [99]), так и низкие оценки для $\Delta E_{a_{1g}, e_{2g}}$ (350—500 см^{-1} [86, 90]).

Наконец, в спектрах КР солей ферроцена, полученных при ~ 60 К, была найдена очень сильная линия около 200 см^{-1} , которая проявляла все особенности, присущие линиям электронных переходов [47, 48]. В частности, оказалось, что ее ширина резко зависит от температуры: при повышении температуры линия размывалась и сливалась с фоном. На этом основании, учитывая, что в этой области спектра нет линий КР, обусловленных колебаниями иона Cr_2Fe^+ или анионов, обнаруженная линия была отнесена к чисто электронному переходу ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ (см. также [94]).

Теоретические расчеты дают высокие значения для величины $\Delta E_{e_{2g}, a_{1g}}$, например 2,05 эв [70, 97], 2,72 эв [83].

Анализ электронного спектра солей Cr_2Fe^+ проведен в ряде работ. Наиболее подробно изучена наиболее длинноволновая полоса I . Первоначально эту полосу и последующие слабые полосы отнесли к запрещенным $3d-3d$ -переходам [84]. В последующих работах это отнесение было подвергнуто сомнению. Оказалось, что молекулярный коэффициент поглощения полосы I примерно на порядок больше по сравнению с типичными значениями для переходов такого типа. Положение полосы I в спектре обнаруживает четкую зависимость от природы заместителя в Cr -кольце: донорные заместители смещают эту полосу в длинноволновую сторону, акцепторные заместители — в коротковолновую [85]. Отсюда Принс заключил, что в электронном переходе, ответственном за полосу 16 200 см^{-1} , по крайней мере одно из участвующих состояний тесно связано с лигандом. В то же время отсутствие полос Cr -лиганда в рассматриваемой области спектра показывает, что переход сопровождается переносом заряда, и поэтому полоса I отнесена Принсом к переходу ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1u}$, что получило подтверждение в последующих исследованиях [46, 52, 68, 88].

Верхнее состояние в этом переходе ${}^2E_{1g}$, так же как и основное состояние, расщеплено на два крамерсовских дублета. Соответственно в спектрах кристаллов солей Cr_2Fe , исследованных при температуре 4,2 К, найдено две серии полос, отвечающих двум разным переходам (0, 0). Так, переходы (0, 0) найдены для $\text{Cr}_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$ при 15 966 и 15 833 см^{-1} , а для $\text{Cr}_2\text{Fe}^+(\text{CCl}_3\text{COO})^- \cdot (\text{CCl}_3\text{COOH})_2$ — при 15 552 и 15 731 см^{-1} [88]. Величина расщепления верхнего состояния обнаруживает зависимость от природы аниона. Позднее при исследовании солей $\text{Cr}_2\text{Fe}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{BF}_6^-, \text{BF}_4^-$), а также ряда солей замещенных ферроцениев при 4,2 К было обнаружено [46], что структура поглощения более сложна. Было найдено более двух систем переходов, хотя к определенным выводам о причине усложнения авторы прийти не смогли.

Положение полос $II-V$ и их интенсивность примерно одинаковы в спектрах солей Cr_2Fe^+ , и, кроме того, эти полосы не чувствительны к природе заместителя в Cr -кольце. Эти полосы отнесены к $3d-3d$ -переходам [52]. Согласно вычислениям, проведенным в рамках теории поля лигандов, верхними состояниями в переходах, соответствующих полосам $II-V$, являются последовательно $a^2E_{1g} < {}^2E_{2g} < b^2E_{1g} < {}^2A_{1g}$.

Полосы VI , VII и $VIII$ с силой осциллятора перехода $f > 0,1$ относят к разрешенным переходам с переносом заряда [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lippincott E. R., Nelson R. D. — Spectrochim. acta, 1958, Bd. 10, S. 307.
2. Long T. V., Huege F. R. — Chem. Commun., 1968, p. 1239.
3. Bodenheimer J. S., Low W. — Spectrochim. acta, 1973, Bd. A29, S. 1733.
4. Hyams I. J. — Ibid., p. 839.
5. Hyams I. J., Ron A. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3027.
6. Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Алексанян В. Т., Лубович А. А. — Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 826.
7. Kimel'fel'd Ya. M., Smirnova E. M., Aleksanyan V. T. — J. Mol. Structure, 1973, vol. 19, p. 239.
8. Hartley D., Ware M. I. — J. Chem. Soc. A, 1969, p. 138.
9. Adams D. M., Fernando W. S. — J. Chem. Soc. D, 1972, p. 2507.
10. Lippincott E. R., Xavier J., Steele D. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2262.
11. Aleksanyan V. T., Lokshin B. V., Borisov G. K. et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 293.
12. Aleksanyan V. T., Garbusova I. A., Gavrilenko V. V., Zakharkin L. I. — Ibid., 1977, vol. 129, p. 139.
13. Fritz H. P., Schäfer L. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, S. 1829.
14. Aleksanyan V. T., Borisov G. K., Devyatych G. G. et al. — J. Raman Spectr., 1974, vol. 2, p. 345.
15. Aleksanyan V. T., Borisov G. K., Garbusova I. A., Devyatych G. G. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 131, p. 251.
16. Aleksanyan V. T., Lokshin B. V. — Ibid., p. 113.
17. Lokshin B. V., Aleksanyan V. T., Rusach E. B. — Ibid., 1975, vol. 86, p. 253.
18. Fritz H. P. — Adv. Organometal. Chem., 1964, vol. 1, p. 239.
19. Алексанян В. Т., Локин Б. В. Колебательные спектры и строение π -комплексов переходных элементов. М.: ВИНТИИ, 1976. (Итоги науки и техники).
20. Rocquet F., Berreby L., Marsault J. P. — Spectrochim. acta, 1973, Bd. 29A, S. 1101.
21. Seibold E. A., Sutton L. E. — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, p. 1967.
22. Haaland A., Nilsson J. E. — Acta chem. scand., 1968, vol. 22, p. 2653.
23. Holm C. H., Ibers J. A. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 885.
24. Mulay L. N., Attalla A. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 702.
25. Haley L. V., Parameswaran T., Koningstein J. A., Aleksanyan V. T. — Chem. Phys. Letters, 1976, vol. 42, p. 13.
26. Несмеянов А. Н., Казыцина Л. А., Локин Б. В., Крицкая И. И. — ДАН СССР, 1957, т. 117, с. 433.
27. Несмеянов А. Н., Казыцина Л. А., Локин Б. В., Вильчевская В. Д. — Там же, 1959, т. 125, с. 1037.
28. Rinchart K. L., Motz J. K. L., Moon S. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2749.
29. Rinchart K. L., Cerby R. I. — Ibid., p. 3920.
30. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H. — Ibid., 1960, vol. 82, p. 76.
31. Reimschneider R., Kossahu H. G. — Ztschr. Naturforsch., 1959, Bd. 14b, S. 348.
32. Kosikowski J., Maginn R. E., Klove M. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 2995.

33. *Calderazzo F., Rebande R., Frioli R.* — *Chimica e Industria* (Milano), 1960, vol. 42, p. 59.
34. *Reimschneider R., Goering O., Krieger M.* — *Monatsh. Chem.*, 1960, Bd. 91, S. 307.
35. *Казуцына Л. А., Локушин Б. В., Несмеянов А. Н.* — *ДАН СССР*, 1959, т. 127, с. 333.
36. *Schlögl K., Peterlik M.* — *Monatsh. Chem.*, 1962, Bd. 93, S. 1328.
37. *Дюранцева Г. Г.* Дис. . . канд. хим. наук. М.: ИХИС АН СССР, 1965.
38. *Fritz H. P., Schneider R.* — *Chem. Ber.*, 1960, Bd. 93, S. 1171.
39. *Wilkinson G.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, p. 2125.
40. *Brand J. C. D., Suedden W.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1957, vol. 53, p. 894.
41. *Pavlik I., Klikorka J.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1965, vol. 30, p. 664.
42. *Fritz H. P., Schäfer L.* — *Ztschr. Naturforsch.*, 1964, Bd. 19b, S. 169.
43. *Sohar P., Kuzmann J.* — *Magy. kém. folyóirat*, 1969, vol. 75, p. 427.
44. *Sohar P., Kuzmann J.* — *J. Mol. Structure*, 1969, vol. 3, p. 359.
45. *Bailey R. T., Lippincott E. R.* — *Spectrochim. acta*, 1965, Bd. 21, S. 389.
46. *Duggan M. D., Hendrickson D. N.* — *Inorg. Chem.*, 1975, vol. 14, p. 955.
47. *Gächter B. F., Koningstein J. A., Aleksanyan V. T.* — *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 62, p. 4628.
48. *Gächter B. F., Jakubinek G., Schneider-Poppe B. E., Koningstein J. A.* — *Chem. Phys. Letters*, 1974, vol. 28, p. 160.
49. *Armstrong A. T., Smith F., Elder E., McGlinn S. P.* — *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, p. 4321.
50. *Scott D. R., Becker R. S.* — *J. Organometal. Chem.*, 1965, vol. 4, p. 409.
51. *Scott D. R., Becker R. S.* — *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, p. 516.
52. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, p. 3603.
53. *Chien J. C. W.* — *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, p. 2477.
54. *Kuroda H.* — *J. Mol. Spectr.*, 1969, vol. 30, p. 355.
55. *Lundquist R. T., Cais M.* — *J. Org. Chem.*, 1962, vol. 27, p. 1167.
56. *Pavlik L., Klikorka J.* — *Ztschr. Chem.*, 1965, Bd. 5, S. 345.
57. *Грандберг К. И., Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 543.
58. *Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Заславская Г. Б., Несмеянов А. Н.* — *ДАН СССР*, 1963, т. 149, с. 111.
59. *Nielson D., Boone D., Eyring H.* — *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 511.
60. *Gubin S. P., Rubeshov A. Z., Winch B. L., Nesmeyanov A. N.* — *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 288.
61. *Smith J. J., Meyer B.* — *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, p. 5436.
62. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С. и др.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 219, с. 123.
63. *Заславская Г. Б.* Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1966.
64. *Yamada S., Nakahara A., Tsuchida R.* — *J. Chem. Phys.*, 1954, vol. 22, p. 1610.
65. *Winter W. K., Curmitte B., Whitcomb S. E.* — *Spectrochim. acta*, 1959, Bd. 12, S. 1058.
66. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Smith J. H., Gray H. B.* — *Chem. Phys. Letters*, 1970, vol. 6, p. 499.
67. *Stephenson P. B., Winterrowd W. E.* — *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, p. 3308.
68. *Falk H.* — *Monatsh. Chem.*, 1969, Bd. 100, S. 411.
69. *Nielson D., Farmer M., Eyring H.* — *J. Phys. Chem.*, 1976, vol. 80, p. 717.
70. *Dyatkina M. E., Klimenko N. M., Rosenberg E. L.* — *Revs Pure and Appl. Chem.*, 1974, vol. 38, p. 391.
71. *Dahl J. P., Ballhausen C. J.* — *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fis. medd.*, 1961, Bd. 33, S. 22; *C. A.*, 1964, vol. 61, p. 1379.
72. *Baerends E. J., Ros P.* — *Chem. Phys. Letters*, 1973, vol. 23, p. 391.
73. *Kirscher R. F., Loew G. H., Mueller-Westerhoff U. T.* — *Theoret. chim. acta*, 1976, vol. 41, p. 1.
74. *Armstrong A. T., Carroll D. G., McGlinn S. P.* — *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, p. 1104.
75. *Rösch N., Johuson K. H.* — *Chem. Phys. Letters*, 1974, vol. 24, p. 179.
76. *Coutiere M.-M., Demuyne J., Veillard A.* — *Theoret. chim. acta*, 1972, vol. 27, p. 281.
77. *Rohmer M. M., Veillard A., Wood M. H.* — *Chem. Phys. Letters*, 1974, vol. 29, p. 466.
78. *Bagus P. S., Walgren U. I., Almlöf J.* — *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 64, p. 2324.
79. *Rabalais J. W., Werme L. O., Bergmark T. et al.* — *Ibid.*, 1972, vol. 57, p. 1485.
80. *Evans S., Green M. L. H., Jewitt B.* — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II*, 1972, vol. 68, p. 1847.
81. *Заславская Н. П., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Гамбарян Н. П.* — *ДАН СССР*, 1968, т. 179, с. 589.
82. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С. и др.* — Там же, 1974, т. 219, с. 361.
83. *Levy D. A., Orgel L. E.* — *Mol. Phys.*, 1961, vol. 4, p. 93.
84. *Scott D. B., Becker R. S.* — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 3207.
85. *Prins R.* — *Chem. Commun.*, 1970, p. 280.
86. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 3233.

87. Rowe M. D., McCaffery A. J. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3786.
88. Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Duggan D. M., Gray H. B. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4666.
89. Engelmann F. — Ztschr. Naturforsch., 1953, Bd. 8b, S. 775.
90. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
91. Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B. — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
92. Prins R., Kortbeck A. G. T. G. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 33, p. C33.
93. Horsfield A., Wasserman A. — J. Chem. Soc. A., 1970, p. 3202.
94. Anderson S. E., Rai R. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 2, p. 216.
95. Little J. L., Welcker P. S., Loy N. J., Todd L. J. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 63.
96. Prins R. — Mol. Phys., 1970, vol. 19, p. 603.
97. Maki A. H., Berry T. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4437.
98. Fritz H. P., Keller H. J., Schwarzhans K. E. — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 652.
99. Prins R., Reinders F. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 4929.
100. Morrison W. H., Krogsrud S., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1998.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДОВ ПЯТИЧЛЕННЫХ КОЛЕЦ В ФЕРРОЦЕНАХ

ВВЕДЕНИЕ

В данной главе описаны реакции замещения водорода в ферроценовом ядре независимо от их механизма.

Замещение водорода в ферроцене при действии электрофильных реагентов происходит в мягких условиях (значительно легче, чем в бензоле). В зависимости от количества реагента и других условий реакции образуются моно- или дизамещенные производные ферроцена или их смесь (реже получаются полизамещенные ферроцены, как, например, при алкилировании ферроцена по Фриделю—Крафтсу).

Классические реакции электрофильного замещения — нитрование и галогенирование — неизвестны для ферроцена и его производных. Нитрующие и галогенирующие реагенты окисляют железо в ферроценовом ядре, а образующийся катион инертен в реакциях электрофильного замещения.

Соли ферроцения вступают в реакцию с солями арилдиазониев и с жидкой синильной кислотой с замещением водорода ферроценового ядра. Показано, что арилирование ферроцена протекает через стадию окисления ферроцена в ферроций. Арилирование ферроценов по аналогии с арилированием в бензольном ряду считается гомолитической реакцией.

Влияние заместителей в Ср-кольце на замещение других водородов ферроценильной группы при электрофильных реакциях аналогично влиянию в бензольном ряду: электроноакцепторные заместители затрудняют реакции электрофильного замещения, а электронодонорные заместители облегчают эти реакции. Однако граница между электронодонорными и электроноакцепторными заместителями иная, чем в бензольном ряду. Это обусловлено большей, чем у бензола, нуклеофильностью ферроцена, а также различиями в роли таутомерного и индуктивного эффектов заместителей в ферроценовом и бензольном ядрах. Правила ориентации при электрофильном замещении еще недостаточно изучены, но они, по-видимому, менее четки, чем в бензольном ряду.

Ниже описаны реакции замещения водорода Ср-колец в ферроценах — дейтерирование, ацилирование и формилирование, алкилирование, реакции конденсации, цианирование и другие реакции. Механизм реакций электрофильного замещения водорода в ферроценовом ряду обсуждается в разделах «Дейтерирование» и «Ацилирование и формилирование», поскольку при исследовании именно этих реакций были получены сведения, касающиеся механизма реакции. Однако следует отметить, что эти данные весьма скудны и не позволяют решить основного вопроса, возникающего при изучении механизма электрофильного замещения: какой из двух типов нуклеофильных центров молекулы ферроцена — атом углерода или железа — является местом первоначальной атаки электрофильной частицы.

Сведения о механизме электрофильного замещения ртути, связанной с ферроценильной группой, изложены в гл. 14.

I. АЦИЛИРОВАНИЕ И ФОРМИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование ферроцена и его производных осуществлено многими ацилирующими реагентами. В данном разделе рассматривается также циклизация ω -ферроценилкарбоновых кислот (внутримолекулярное ацилирование),

формилирование ферроцена и реакции, родственные ацилированию (реакции в присутствии AlCl_3 с фенилизоцианатом, галогенидами фосфора и др.).

В качестве катализатора при ацилировании ферроцена наиболее часто применяется хлористый алюминий. Он катализирует также ряд других превращений ферроценового ядра. Так, при действии на ферроцен хлорангидридов карбоновых кислот, имеющих электроноакцепторные заместители (например, хлорангидриды терефталевой, *n*-нитробензойной и хлоруксусной кислот), происходит окисление ферроцена, а ацилферроцен образуется с небольшим выходом или не получается совсем. Кроме того, хлористый алюминий катализирует реакции с разрывом связи железо—кольцо (замена цикlopентадиенильного кольца на ареновое, обмен цикlopентадиенильными кольцами между ферроценом и алкилферроценом, частичная деструкция ферроценового ядра). Эти реакции изложены в гл. 5.

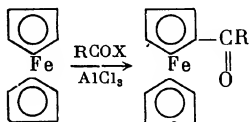
А. Ацилирование ферроцена

Исследование реакций замещения водородов Ср-колец в ферроцене началось с ацилирования. Оно было осуществлено сразу после открытия ферроцена [1] и дало толчок для изучения ферроцена как ароматической системы.

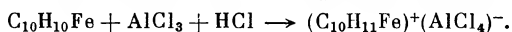
При ацилировании ферроцена получаются моно- или диацилферроцены в зависимости от соотношения реагентов, характера взятого катализатора и его количества.

а. Моноацилирование ферроцена

Моноацилферроцены получают при ацилировании ферроцена галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлористого алюминия при эквимольном соотношении реагентов. Однако наряду с монокетоном всегда образуется дикетон.

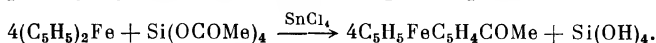


Если хлористый алюминий взят в избытке, то образуется только дикетон даже при эквимольных количествах ферроцена и галогенангидрида. Розенблюм и Сантер [2] считают, что при избытке хлористого алюминия ферроцен протонируется (см. гл. 4) выделяющимся хлористым водородом и осаждается в виде комплекса с хлористым алюминием, который не ацилируется:



Моноацилирование ферроцена лучше проводить в присутствии более мягких, чем хлористый алюминий, катализаторов (хлорное олово, фосфорная кислота).

Моноацетилферроцен получается при действии на ферроцен силикоангидрида уксусной кислоты и четыреххлористого олова [3]:



Методика аналогична разработанной Юрьевым с сотр. [4] для ацилирования пятичленных гетероциклов. Уксусный ангидрид ацетирует ферроцен до моноацетилферроцена в присутствии фосфорной кислоты [5, 6], трехфтористого бора [7—9] или $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [9a].

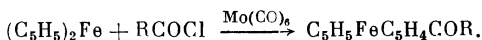
Моноацетилферроцен¹. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 20 г (0,11 моля) ферроцена, 5 мл 85%-ной H_3PO_4 и 150 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин. при 100 °С, затем выливают на лед

¹ Измененная методика из работы [5].

и оставляют на ночь. Добавляют насыщенный раствор соды (до прекращения выделения осадка из раствора). Осадок отфильтровывают и обрабатывают в ступке небольшими порциями концентрированной соляной кислоты, пока почти весь осадок не перейдет в раствор, затем быстро фильтруют через шотовский фильтр. Полученный раствор сразу же разбавляют 4—6-кратным объемом ледяной воды. Выпавший в осадок ацетилферроцен отфильтровывают, промывают водой и сушат сначала на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , перекристаллизовывают из *n*-гептана. Выход ацетилферроцена составляет 70—75%. Т. пл. 85—86 °C.

Очистку ацетилферроцена растворением в концентрированной соляной кислоте можно заменить хроматографированием на Al_2O_3 . Непрореагировавший ферроцен вымывают петролейным эфиром, ацетилферроцен — смесью бензола с эфиром (1 : 1).

Описано моноацилирование ферроцена ацилхлоридами в присутствии $Mo(CO)_6$ как катализатора [10].

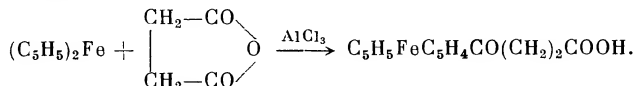


$R = Me, i-Pr, cyclo-C_6H_{11}, Ph, 1\text{-адамантил}.$

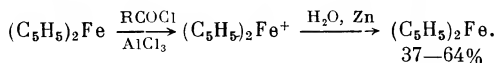
Моноацилирование ферроцена осуществлено на многих примерах. Это основной метод синтеза ацилферроценов, являющихся исходными веществами для приготовления разнообразных производных ферроцена.

Диферроценилкетон по Фриделю—Крафтсу получается с довольно низким выходом [11—13], но если хлорангидрид ферроценкарбоновой кислоты не выделять, а использовать смесь $FeCOOH$ и $(COCl)_2$, то выход диферроценилкетона значительно повышается [14].

При взаимодействии ферроцена и ангидридов двухосновных кислот или моногалогенангидридов моноэфиров этих кислот получают ферроценилкетоникислоты.



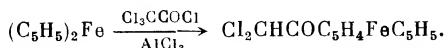
При действии на ферроцен хлорангидридов кислот, имеющих электроноакцепторные заместители, в присутствии хлористого алюминия происходит окисление ферроцена до ферроценния, а ацилферроцен образуется с небольшим выходом [15—17] или не получается совсем [16, 18].



$R = p\text{-NO}_2C_6H_4, Cl_3C, Cl_2CH, ClCH_2, p\text{-ClCOC}_6H_4, EtOOC.$

В присутствии BF_3 или $SnCl_4$ ферроцен окисляется в меньшей степени, но и не ацилируется этими хлорангидридами [15—18].

При взаимодействии ферроцена и хлорангидридов хлоруксусных кислот в присутствии $AlCl_3$ происходит частичная замена хлора на водород. Так, в случае хлорацетилхлорида наряду с хлорацетилферроценом образуется ацетилферроцен, а в случае дихлорацетилхлорида получается дихлор- и монохлорацетилферроцен. Реакция ферроцена с трихлорацетилхлоридом приводит лишь к дихлорацетилферроцену [15]:



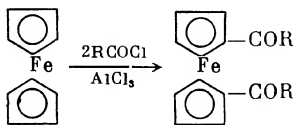
Реакции моноацилирования ферроцена очень многочисленны. Они сведены в табл. 1.

6. Диацилирование ферроцена

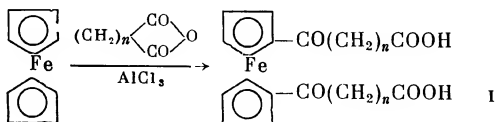
Диацилирование ферроцена осуществляется галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлористого алюминия² при

² Описано на единичных примерах применение в качестве катализаторов BF_3 [8] и $ZnCl_2$ [75, 160]. При ацилировании ферроцена хлорангидридом триметилуксусной кислоты в качестве катализатора использована соль железа $[Me_3CCOO]_3Fe$ [160].

соотношении реагентов 1 : 2 : 2 или 1 : 3 : 3. Обычно реакция проводится в хлористом метиле или в сероуглероде, получающиеся диацилферроцены имеют гетероаннулярную структуру.

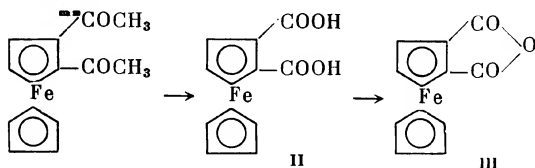


Ацилированием ферроцена по Фриделю—Крафтсу синтезированы разнообразные гетероаннулярные диацилферроцены. При ацилировании ферроцена производными двухосновных карбоновых кислот получены соответствующие гетероаннулярные кетокислоты I.



Гомеоаннулярные изомеры образуются в незначительном количестве. Они выделены из продуктов реакции в немногих случаях — при диацетилировании [161—163] и дибензоилировании [125] ферроцена в присутствии AlCl_3 . Кроме того, гомеоаннулярный изомер был получен в небольшом количестве при взаимодействии ангидрида пропионовой кислоты и ферроцена в присутствии фосфорной кислоты (при синтезе монопропионилферроцена [53]). Гетеро- или гомеоаннулярное расположение двух ацильных групп устанавливается на основании ИК-спектров³.

Из двух возможных гомеоаннулярных диацетилферроценов — продуктов ацетилирования ферроцена — хроматографически выделен только один — 1,2-изомер. Структура 1,2-диацетилферроцена доказана [161] окислением его гипохлоритом натрия в ферроцендикарбоновую кислоту (II), которая при обработке N,N-дициклогексилкарбодиимидом превращается в ангидрид III.



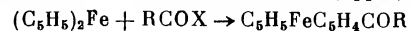
Образование при ацетилировании 1,3-диацилферроценов нельзя совсем исключить, хотя они и не выделены, поскольку на ряде примеров показано, что при хроматографировании 1,3-изомер отделяется значительно труднее от 1,1'-изомера, чем 1,2-изомер.

Триацетилферроцены при ацилировании по Фриделю—Крафтсу не получают [168]. Даже при ацетилировании 1,2-диацетилферроцена не удалось ввести третью ацетильную группу [162]. Однако в одном из патентов [169] описано получение тетраацетилферроцена при ацилировании ферроцена уксусным ангидридом, взятым в огромном избытке, при высокой температуре в присутствии трифторуксусной кислоты.

Реакции диацилирования ферроцена различными ацилирующими реагентами приведены в табл. 2.

³ На основании рентгеноструктурных исследований [164—167] установлено, что в кристаллах гетероаннулярных диацилферроценов ацильные группы занимают положения 1, 2'.

Таблица 1. Моноацилирование ферроцена



Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Производные предельных алифатических кислот					
MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COMe	85—95	[2, 7, 19—27]
	CS ₂	AlCl ₃	-COMe	25	[28]
	CHCl ₃	AlCl ₃	-COMe	47	[7, 29]
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	-COMe	58	[30]
	n-C ₇ H ₁₆	Mo(CO) ₆	-COMe	76	[10]
(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COMe	70	[31, 32]
	CHCl ₃	BF ₃	-COMe	73	[7]
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	-COMe	88	[8, 9, 33]
	MeCOOEt (или C ₂ H ₄ Cl ₂)	BF ₃	-COMe	90	[8]
	(MeCO) ₂ O	BF ₃	-COMe	—	[34]
	(MeCO) ₂ O	H ₃ PO ₄	-COMe	73	[5, 6, 35—41]
	(MeCO) ₂ O	HF	-COMe	83	[42—45]
	C ₆ H ₆ , Et ₂ O	MgBr ₂	-COMe	70	[9a]
2MeCOOH · BF ₃	MeCOOH	—	-COMe	—	[46]
(MeCOO) ₄ Si	C ₆ H ₆	SnCl ₄	-COMe	—	[3]
CD ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCD ₃	—	[47]
ClCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Cl	37	[15, 48, 49]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	[(C ₅ H ₅) ₂ Fe] ⁺	—	[18]
Cl ₂ CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCHCl ₂	11	[15]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	[(C ₅ H ₅) ₂ Fe] ⁺	—	[18]
Cl ₃ CCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCHCl ₂	25	[15]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	[(C ₅ H ₅) ₂ Fe] ⁺	—	[18]
(CF ₃ CO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCF ₃	63	[15, 17, 50, 51]
EtCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COEt	48	[52]
(EtCO) ₂ O	(EtCO) ₂ O	H ₃ PO ₄	-COEt	48	[53]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COEt	53	[54, 55]
	C ₂ H ₄ Cl ₂ (или MeCOOEt)	BF ₃	-COEt	—	[8]
ClCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CH ₂	85	[56, 57]

BrCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Cl	36	[49]
(C ₂ F ₅ CO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Br	—	[49]
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₂ F ₅	30	[17, 50, 51]
Cl ₂ (Me)SiCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ SiMe ₃	76	[58—62]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ /HCl	[FcCOGH ₂ CH ₂ Si(Me)O] _n · · Si(Me)(OH)CH ₂ CH ₂ Fc	—	[58, 62]
<i>n</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ /POCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Si(Me)Cl ₂	—	[59, 61]
<i>n</i> -C ₃ F ₇ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPr- <i>n</i>	90	[23, 63]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₃ F ₇ - <i>n</i>	50	[17, 50]
(<i>n</i> -C ₃ F ₇ CO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlBr ₃	-COC ₃ F ₇ - <i>n</i>	25	[50]
Me ₃ Si(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₃ F ₇ - <i>n</i>	52	[17, 50, 51]
<i>i</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ SiMe ₃	83	[59—61]
	Et ₂ O	Al/AlCl ₃	-COPr- <i>i</i>	—	[64—66]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	Mo(CO) ₆	-COPr- <i>i</i>	41	[10]
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO — O —	CS ₂	Al/AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ -1,2	7	[67]
Me(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ Me	55	[68]
ClCH ₂ (CH ₂) ₃ COCl	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ CH ₂ Cl	—	[69]
F ₂ CH(CF ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CF ₂) ₃ CHF ₂	25	[17, 50]
[EtCH(Me)CO] ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	-COCH(Me)Et	—	[70]
<i>i</i> -PrCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Pr- <i>i</i>	56	[55, 71]
ClCH ₂ C(Me) ₂ COCl	Et ₂ O	AlCl ₃	-COC(Me) ₂ CH ₂ Cl	—	[72]
<i>t</i> -BuCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COBu- <i>t</i>	64	[73, 74]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COBu- <i>t</i>	50	[75—77]
	Et ₂ O, Bu ₂ O	Al/AlCl ₃	-COBu- <i>t</i>	—	[64]
	HF	HF	-COBu- <i>t</i>	—	[75]
	—	AlCl ₃	-COBu- <i>t</i>	—	[75]
(<i>t</i> -BuCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ Me	88	[23]
Me(CH ₂) ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₂ Pr- <i>i</i>	67	[55]
<i>i</i> -Pr(CH ₂) ₂ COCl	HF	HF	-COCH ₂ Et ₂	—	[78]
Et ₂ CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Bu- <i>t</i>	68	[79, 80]
<i>t</i> -BuCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CF ₂) ₅ CHF ₂	26	[50]
F ₂ CH(CF ₂) ₅ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₆ Me	91	[23]
Me(CH ₂) ₆ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CF ₂) ₆ CF ₃	29	[50]
CF ₃ (CF ₂) ₆ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃			

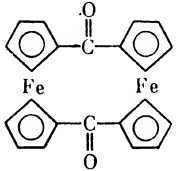
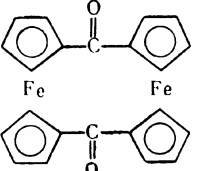
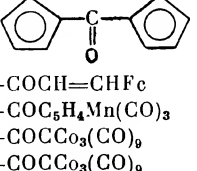
* Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Et_3CCOCl	HF	HF	$-\text{COEt}_3$	—	[78]
$i\text{-PrCH}(\text{Bu})\text{COCl}$	HF	HF	$-\text{COCH}(\text{Bu})\text{Pr-}i$	—	[78]
$\text{MeCO}(\text{CH}_2)_5\text{COCl}$	—	—	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{COMe}$	—	[81]
$\text{Me}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{Me}$	84	[23]
$t\text{-BuCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	—	—	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COBu-}t$	—	[81]
$\text{Me}(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{Me}$	79	[23]
$\text{Me}(\text{CH}_2)_{14}\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_{14}\text{Me}$	46	[20]
$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COEt}$	19	[56]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{-}1,1'$	60	[56, 56a, 82]
$\text{MeCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}=\text{CHMe}$; $-\text{COCH}_2\text{CHClMe}$	88; 6	[56, 83, 84]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COPr-}i$	33	[56]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{-}1,1'$	54	[56, 82]
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}=\text{CMe}_2$	82	[84, 85]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{Me}_2$	5	[84]
$i\text{-PrCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}=\text{CHPr-}i$; $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2\text{OH}$; $-\text{COCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$; Cl	— — —	[71]
			$-\text{COCH}_2\text{CHPr-}i$	—	
$t\text{-BuCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}=\text{CHBu-}t$	—	[79, 86]
Производные ароматических кислот					
PhCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COPh}$	85	[12, 18, 21, 40, 87]
	CS_2	AlCl_3	$-\text{COPh}$	67	[88]
	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$-\text{COPh}$	73	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{Et}_2\text{O}$	MgBr_2	$-\text{COPh}$	50	[9a]
$\text{C}_6\text{D}_5\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{D}_5$	—	[89]
$m(p)\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3 (или $\text{ZnCl}_2, \text{BF}_3, \text{SnCl}_4, \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br-}m(p)$	—	[90]
$o(m,p)\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl-}o(m,p)$	8	[90, 91]

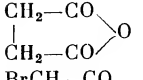
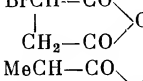
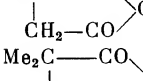
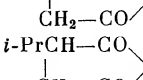
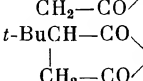
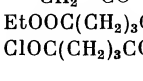
<i>m</i> (<i>p</i>)-FC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ F- <i>m</i> (<i>p</i>)	—	[18, 90]
C ₆ F ₅ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ F ₅	37	[92]
	CS ₂	AlCl ₃	-COC ₆ F ₅	6	
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	[(C ₅ H ₅) ₂ Fe] ⁺	—	[18, 90]
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	—	[90]
<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	22	[93]
<i>o</i> (<i>m, p</i>)-MeOC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ OMe- <i>o</i> (<i>m, p</i>)	85	[21, 90, 94, 95]
	CS ₂	AlBr ₃	-COC ₆ H ₄ OMe- <i>o</i> (<i>m, p</i>)	26	[88]
3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₃ (OMe) ₂ -3,5	57	[94]
3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₃ (OMe) ₂ -3,4	45	[95]
<i>o</i> (<i>m, p</i>)-MeC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ Me- <i>o</i> (<i>m, p</i>)	85	[21, 25, 90, 96, 97]
<i>p</i> -Me ₃ SiC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ SiMe ₃ - <i>p</i>	85	[59, 61]
Производные жирноароматических кислот					
PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Ph	87	[70, 74, 96—98]
	Et ₂ O	Al/AlCl ₃	-COCH ₂ Ph	—	[64, 69]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Ph	—	[100]
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	65	[99, 101]
3,4-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C ₆ H ₃ Me ₂ -3,4		[102]
Ph ₂ CHCOCl	Et ₂ O	AlCl ₃	-COCHPh ₂		[72]
PhCH ₂ CH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Ph	41	[103]
Ph ₂ CHCH ₂ COCl	Ph ₂ CHCH ₂ COCl	AlCl ₃	-COCH ₂ CHPh ₂	46	[104]
(PhCH ₂) ₂ CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH(CH ₂ Ph) ₂	42	[105]
Ph(CH ₂) ₄ COCl	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ Ph	—	[69]
PhCO(CH ₂) ₃ COCl	—	—	-CO(CH ₂) ₃ COPh	—	[81]
Ph(CH ₂) ₅ COCl	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₅ Ph	—	[69]
PhCO(CH ₂) ₄ COCl	—	—	-CO(CH ₂) ₄ COPh	—	[69, 81]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CO(CH ₂) ₄ COCl	—	—	-CO(CH ₂) ₄ COC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	—	[69, 81]
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ CO(CH ₂) ₄ COCl	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ COC ₆ H ₄ F- <i>o</i>	—	[69]
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CO(CH ₂) ₄ COCl	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ C ₆ H ₄ Me- <i>m</i>	—	[69]
PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCII=CHPh	81	[52, 56, 84, 106]
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHC ₆ H ₂ Me ₃ -2,4,6	15	[107]
PhC≡CCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC≡CPh	15	[108]

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Производные ферроценосодержащих и прочих монооксидов					
FcCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COFc}$	25	[11—13]
	CHCl_3	AlCl_3		—	[109]
$\text{FcCOOH}/(\text{COCl})_2$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COFc}$	83	[14]
FcCH_2COCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}_2\text{Fc}$	—	[110, 111]
$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Fc}$	60—80	[70]
				—	[109]
$\text{FcCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCl}$	CHCl_3	AlCl_3		—	[109]
$\text{FcCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCH}=\text{CHFc}$	17	[15]
$(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	—	[112—114]
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COCOC}_3(\text{CO})_9$	41	[115]
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCO}]\text{PF}_6$	CH_2Cl_2	—	$-\text{COCOC}_3(\text{CO})_9$	31	[116]
$\text{cyclo-C}_3\text{H}_5-\text{COCl}$	Et_2O	AlCl_3	$-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$	83	[85]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$	14	[74, 85]
$\text{cyclo-C}_4\text{H}_7-\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_7\text{-cyclo}$	—	[74]
$\text{cyclo-C}_5\text{H}_9-\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_9\text{-cyclo}$	—	[74]
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}-\text{COCl}$	—	HF	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$	—	[74, 75]

<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ -CH ₂ COCl	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	Mo(CO) ₆	-COCH ₂ -C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	50	[40]
C ₁₀ H ₁₆ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ -C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	—	[100, 102]
(1-адамантоилхлорид)	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₁₀ H ₁₆	37	[55]
	CS ₂	AlCl ₃	-COC ₁₀ H ₁₆	29	[117]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	Mo(CO) ₆	-COC ₁₀ H ₁₆	76	[10]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO-	50	[118]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO-	—	[96, 97]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO-	—	[12, 96, 97]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO-	63	[12, 68, 96, 97]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ -	68—80	[70]
	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ -	—	[69]
	—	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ -	—	[69]
	—	—	-CO(CH ₂) ₄ CO-	—	[81]
Производные дикислот	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COFc	31	[119, 120]
COCl ₂	—	AlCl ₃	-CONH ₂	71	[121, 122]
H ₂ NCOCl	—	ZnCl ₂	(Fc-C≡N-) _n	87	[123]

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
(COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COFc	0,5	[124]
MeOCCOCl	—	—	-COCOOMe	—	[125]
EtOCCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	[Fe(C ₅ H ₅) ₂] ⁺	64	[18]
EtOCCCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ COOH	65	[53, 126]
Me ₂ C(COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPr- <i>i</i> ; -COCMe ₂ COFc	—	[127]
MeOCCCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂ (или CS ₂)	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOMe	68	[128, 129]
EtOCCCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOEt	75	[130, 130a]
ClOCCCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOH; -COCH ₂ CH ₂ COFc; (Fc) ₂ CCH ₂ CH ₂ O—CO	—	[131, 131a]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOH	87	[54, 130, 132—134]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHCOOH	—	[97, 135]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(Me)COOH; -COCH(Me)CH ₂ COOH	—	[136, 137]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C(Me) ₂ COOH; -COC(Me) ₂ CH ₂ COOH	—	[137, 138]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(<i>i</i> -Pr)COOH; -COCH(<i>i</i> -Pr)CH ₂ COOH	—	[71]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH(Bu- <i>t</i>)CH ₂ COOH; -COCH ₂ CH(Bu- <i>t</i>)CH ₂ COOH	75	[79, 86]
EtOOC(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ COOEt	72	[130a]
ClOC(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ COOH	24	[13, 139]

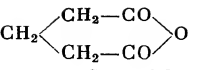
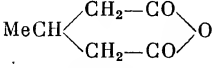
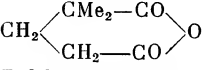
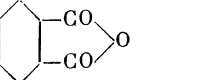
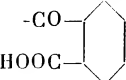
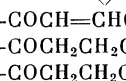
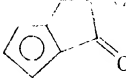

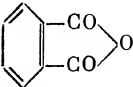
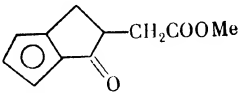

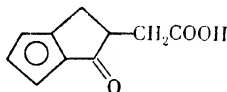

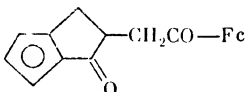

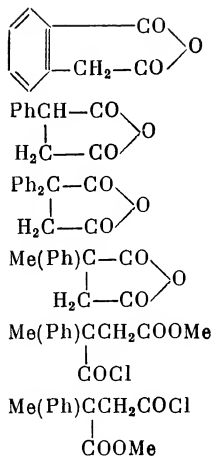
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ COOH	92	[54]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(Me)CH ₂ COOH	65	[137]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ C(Me) ₂ COOH; -COC(Me) ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	—	[25]
EtOOC(CH ₂) ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ COOH	71	[54, 130a]
ClCO(CH ₂) ₄ COCl	CCl ₄	AlCl ₃	H[FeCO(CH ₂) ₄ CO] _n OH	17—55	[140, 131a]
EtOOC(CH ₂) ₅ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₅ COOEt	45	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₆ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₆ COOEt	52	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₇ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₇ COOEt	42	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₈ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₈ COOEt	48	[130a]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO-  (cis) HOOC- 	—	[97]
MeOOCCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHCOOMe	—	[141]
ClOCCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOH; -COCH ₂ CH ₂ COFe	—	[142]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ /NaCl	-COCH=CHCOFe-trans; -COCH=CHCOOH-trans; -COCH ₂ CH ₂ COFe	18; 5; —	[143]
ROOCCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHCOOH	—	[97]
ClOCCH=C(Me)COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(Me)COOH; -COCH ₂ CH(Me)COFe	—	[142]
ClOCCH ₂ CCOCl CH ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOEt  Fe 	3	[84]

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$o\text{-MeOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ $o\text{-EtOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  $p\text{-ClCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$			     	—	
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH-}o$	83	[18, 128, 144]
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_2\text{O}$	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH-}o$	50	[145]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOEt-}o$		[146]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH-}o$	33	[97, 147—151]
	—	ZnCl_2	Полимер	36	[152, 153]
	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{H}(\text{FcCOC}_6\text{H}_4\text{CO})_n\text{OH}$	55	[140]
	CS_2	AlCl_3	$\text{H}(\text{FcCOC}_6\text{H}_4\text{CO})_n\text{OH}$	3	[140]




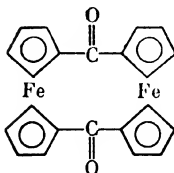
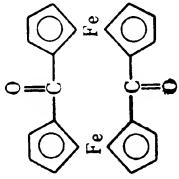
CS ₂ n-C ₆ H ₁₄ n-C ₆ H ₁₄ n-C ₆ H ₁₄ (CH ₂) ₆ —	ZnCl ₂ AlCl ₃ ZnCl ₂ FeCl ₃ AlCl ₃ SnCl ₄ ZnCl ₂	H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH H(FeCOC ₆ H ₄ CO) _n OH	1, 5 58 1 5, 5 20 — 40	[140] [140] [140] [140] [140] [154] [155]
				
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ CH ₂ COOH- <i>o</i> ; -COCH ₂ C ₆ H ₄ COOH- <i>o</i>	—	[25, 148, 150]
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(Ph)COOH; -COCH(Ph)CH ₂ COOH	—	[136, 137, 156]
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC(Ph) ₂ CH ₂ COOH	—	[137]
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C(Me)(Ph)COOH; -COC(Me)(Ph)CH ₂ COOH	—	[157]
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C(Me)(Ph)COOH; -COC(Me)(Ph)CH ₂ COOH	—	[157, 158]
—	—	-COCH ₂ C(Me)(Ph)COOH; -COC(Me)(Ph)CH ₂ COOH	—	[157, 158]
CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		—	[159]

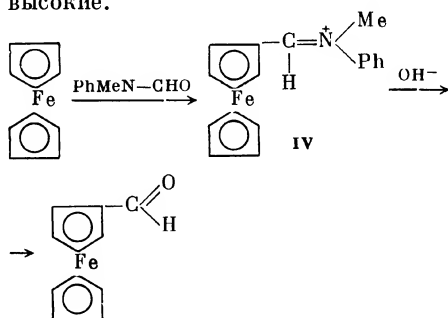
Таблица 1 (окончание)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})_2$	CHCl_3	AlCl_3	$\text{FeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOEt}$; $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COFc})_2$; 	7 3	[109, 159]
$\text{MeOOCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$-\text{COC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOMe}$	7 58	[159]

1,1'-Диацетилферроцен ⁴. Смесь 67 г (0,50 моля) безводного AlCl_3 и 200 мл сухого четыреххлористого углерода помещают в трехгорлую колбу, снабженную затвором и обратным холодильником, и добавляют при перемешивании и охлаждении льдом 30,5 мл (0,40 моля) хлористого ацетила, растворенного в равном объеме сухого четыреххлористого углерода. Перемешивание продолжают еще в течение 40 мин., затем порциями по 2—3 г постепенно добавляют 37,2 г (0,20 моля) ферроцена. Ферроцен прибавляют из конической колбы, которую присоединяют к третьему горлу колбы при помощи каучуковой трубки большого диаметра. Реакционную смесь перемешивают полчаса при комнатной температуре и 1 час при нагревании до 40—50 °С, охлаждают, почти неокрашенный слой четыреххлористого углерода сливают, а остаток переносят в смесь 400—500 г льда с 10 мл концентрированной соляной кислоты. Диацетилферроцен отфильтровывают, тщательно промывают на фильтре водой, сушат на воздухе (вес 45—50 г) и перекристаллизовывают из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 1). Выход 35—40 г (63—70% от теорет.) Т. пл. 129—130 °С.

Б. ФОРМИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен формилируется N-метилформанилидом [5, 7, 48, 127, 191—196] или диметилформанидом [191, 197] в присутствии POCl_3 , описано формилирование диэтилформанидом [191]. Выходы ферроценальдегида высокие.



Выделен в виде перхлората промежуточно образующийся иммониевый катион IV [193].

Ферроценальдегид [191]. В трехгорлую колбу помещают (в атмосфере азота) 8 мл

⁴ Методика разработана Н. А. Симуквой и Е. И. Смысловой (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет).

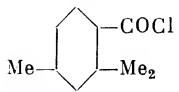
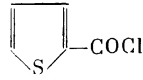
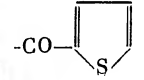
Таблица 2. Диацилирование ферроцена
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{RCOX} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COR})_2$

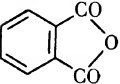
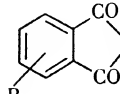
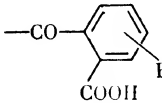
Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COMe; -COMe-1,2	—	[2, 11, 19, 20, 162, 163, 169—178]
	CHCl ₃	AlCl ₃	-COMe	76	[7]
	CS ₂	AlCl ₃	-COMe	73	[1, 179]
MeCOBr (MeCO) ₂ O	CS ₂	AlCl ₃	-COMe	38	[180]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COMe	—	[178]
	CS ₂	AlCl ₃	-COMe	54	[180]
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	-COMe	94	[163]
	CH ₂ Cl ₂	HF	-COMe	—	[163]
	—	CF ₃ COOH	(MeCO) ₄ C ₁₀ H ₆ Fe	—	[169]
	CS ₂	AlCl ₃	-COEt	40	[181]
(EtCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄	-COEt (гомоан. **)	5	[95]
	CS ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Cl; -COCH=CH ₂	—	[1]
Cl(CH ₂) ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ Cl; -COCH=CH ₂	4; 64	[5, 57]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₂ SiMe ₃	57	[59—61]
Me ₃ Si(CH ₂) ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPr- <i>n</i>	77	[18]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPr- <i>n</i>	40	[181]
Me ₃ Si(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ SiMe ₃	73	[59]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ (или POCl ₃)	-CO(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Cl	—	[59]
Me ₂ ClSi(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPr- <i>i</i>	—	[75]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COBu- <i>n</i>	80	[68]
<i>i</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ Cl	75	[182]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ Cl	52	[183]
<i>n</i> -BuCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Pr- <i>i</i>	—	[100]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COBu- <i>i</i>	31	[75]
ClCH ₂ (CH ₂) ₃ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃			
<i>i</i> -PrCH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃			
<i>t</i> -BuCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃			

* Положение ацильных групп указано, если они связаны с одним Cr-кольцом. Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью. ** Гомоанилирный дипропионилферроцен получен с небольшим выходом при синтезе моно-

пропионилферроцена. Положение ацильных групп не установлено (вероятно, 1, 2).

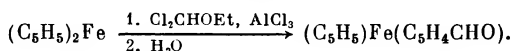
Таблица 2 (продолжение)

Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
<i>t</i> -BuCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	ZnCl ₂	-COBu- <i>t</i>	—	[75]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	(Me ₃ CCOO) ₂ Fe	-COBu- <i>t</i>	—	[160]
(<i>t</i> -BuCO) ₂ O	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COBu- <i>t</i>	—	[75]
<i>t</i> -BuCH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Bu- <i>t</i>	—	[100, 102]
Cl(CH ₂) ₆ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₆ Cl	62	[183]
CH ₃ (CH ₂) ₆ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₆ CH ₃	65	[20]
CH ₃ (CH ₂) ₈ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₈ CH ₃	41	[20]
<i>t</i> -BuCH ₂ CH(Me)CH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH(Me)CH ₂ Bu- <i>t</i>	—	[102]
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	44	[20]
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₁₁ CH ₃	15	[20]
CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₁₃ CH ₃	12	[20]
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	67	[23, 176, 184]
	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₃ Me ₂ -2,4	—	[100]
PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COPh	91	[11, 87, 176, 185]
	CS ₂	AlCl ₃	-COPh	70	[6, 180, 181]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	CS ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	52	[6]
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>	96	[186]
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	76	[18]
C ₆ F ₅ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₆ F ₅	8,4	[92]
	CS ₂	AlCl ₃	-COC ₆ F ₅	3,8	[92]
PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ Ph	60	[96, 97, 102]
3,4-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ C ₆ H ₃ Me ₂ -3,4	—	[100]
PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHPh	88	[187]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		37	[68]

MeSCoCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COSMe	—	[188]
PhSCoCl	CS ₂	AlCl ₃	-COSMe	51	[189]
MeOOCCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COSPh	—	[188]
MeOOC(CH ₂) ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ COOMe	70	[190]
EtOOC(CH ₂) ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₂ COOMe	61	[129, 147, 190]
EtOOC(CH ₂) ₃ COCl	CS ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₂ COOMe	27	[129, 147, 190]
EtOOC(CH ₂) ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₂ COOEt	16	[130]
EtOOC(CH ₂) ₅ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ COOEt	17	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₆ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₄ COOEt	20	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₇ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₅ COOEt	30	[130a]
EtOOC(CH ₂) ₈ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₆ COOEt	23	[130a]
CH ₂ -CO CH ₂ -CO	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₇ COOEt	35	[130a]
Me ₂ C(COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₈ COOEt	40	[130a]
MeOOC(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOH	38	[5]
MeOOCCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH ₂ CH ₂ COOH	18	[147]
	CS ₂	AlCl ₃	-COCHMe ₂	—	[127]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-CO(CH ₂) ₃ COOMe	70	[129, 190]
Fe(C ₅ H ₄ COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COCH=CHCOOMe	—	[141]
(CO) ₃ MnC ₅ H ₄ COCl	CS ₂	AlCl ₃	-COC ₆ H ₄ COOH-o	—	[1, 147]
(CO) ₃ MnC ₅ H ₃ (Me)COCl-1,3	CHCl ₃	AlCl ₃		—	[149]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CO-	—	[109]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	40	[112, 113]
	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	-COC ₅ H ₃ (Me)Mn(CO) ₃ -1,3	—	[113]

хлорокиси фосфора и при охлаждении до 8—10 °С добавляют несколькими порциями 11 мл свежеперегнанного N-метилформанилида. После 10 мин. перемешивания раствор нагревают до 38—40 °С и к нему при перемешивании постепенно добавляют 7,5 г ферроцена (в течение 30 мин.). Реакционную смесь перемешивают 2 часа при 46—48 °С, затем охлаждают до 15 °С и к ней добавляют 25 мл ледяной воды. Перемешивание продолжают еще 2 часа при комнатной температуре. Затем добавляют 100 мл эфира, 20 г Na_2SO_3 и 40 мл 40%-ного раствора NaHSO_3 . Через несколько минут выпадает темный осадок бисульфитного производного ферроценоальдегида. Смесь перемешивают еще 4 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и отмывают на фильтре от ферроцена эфиром (до бесцветных вытяжек), после чего осадок переносят в колбу, добавляют 160 мл 10%-ной H_2SO_4 и перемешивают в течение 30 мин. при 40 °С. Альдегид отфильтровывают, промывают на фильтре насыщенным раствором соды и водой и сушат. Выход сырого продукта составляет 6,7 г. Для очистки ферроценоальдегид растворяют в эфире, эфирный раствор фильтруют, эфир отгоняют в вакууме и получают 5,9 г (выход 69% от теорет.) ферроценоальдегида. Т. пл. 118—119 °С.

Ферроценоальдегид получен также по Фриделю—Крафтсу при взаимодействии ферроцена и (дихлорметил)этилового эфира [198].



При формилировании ферроцена хорошо получается только моноформилферроцен. Альдегидная группа дезактивирует ферроценовое ядро в реакциях электрофильного замещения. Образование 1,1'-диформилферроцена, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})_2$, формилированием ферроцена по Вильсмейеру смесью POCl_3 и $\text{R}(\text{R}')\text{NCHO}$ описано в работе [199].

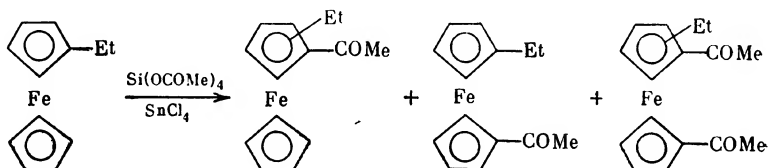
В. АЦИЛИРОВАНИЕ И ФОРМИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Ацилирование по Фриделю—Крафтсу — важная в препаративном отношении реакция в ряду ферроцена (см. выше). Богатство синтетических возможностей определяется как разнообразием ацилирующих реагентов, так и многочисленными последующими превращениями ацилферроценов (см. гл. 10). Ацилирование и формилирование производных ферроцена также осуществлено на многих примерах. При изучении ацилирования получено наибольшее количество сведений о влиянии заместителей на электрофильные реакции в ферроценовом ядре.

Препаративное значение ацилирование производных ферроцена имеет лишь при синтезе гетероаннулярных дизамещенных ферроценов с электроноакцепторными заместителями. При ацилировании замещенных ферроценов с электронодонорными заместителями получаются смеси, для которых не разработаны еще эффективные методы разделения.

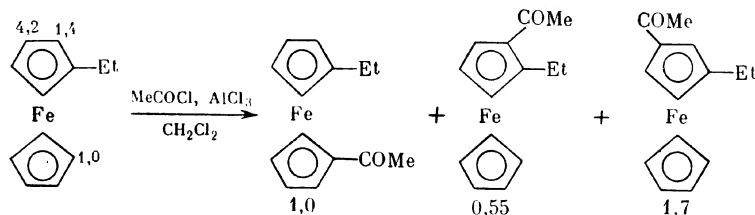
Из всех исследованных заместителей только алкильные группы облегчают ацилирование. При взаимодействии 1,1'-диметилферроцена с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия наряду с моно- и ди- образуется также и триацетилированный диметилферроцен [200], тогда как ферроцен ацетируется лишь до диацетилферроцена.

При ацетилировании этилферроцена в присутствии хлористого алюминия в условиях моноацетилирования ферроцена образуется диацетилированный этилферроцен. При действии на этилферроцен силикоангидрида уксусной кислоты и четыреххлористого олова образуется как моно-, так и диацетилированный этилферроцен.



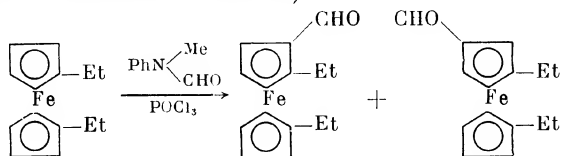
Соотношение выделенных из смеси гомо- и гетероаннулярных моноацетил-этилферроценов и диацетилэтилферроцена составляет 3,5 : 1 : 1. Ферроцен в присутствии четыреххлористого олова ацетируется только до моноацетилферроцена [201].

При ацетилировании этилферроцена хлористым ацетилом с хлористым алюминием получается в 2,2 раза больше гомоаннулярных изомеров, чем гетероаннулярного [162]. Относительная активность положений 1', 2 и 3 в этилферроцене и соотношение изомеров указаны на приведенной ниже схеме [201]:



Из изложенного очевидно, что под влиянием алкила активность ферроценового ядра при ацилировании повышается, и особенно того пятичленного кольца, с которым связан алкил. Активность положений 2 и 3 различается заметно, но не слишком резко. Замещение в положение 3 происходит примерно в 2—4 раза больше, чем в положение 2. Эти данные получены на моно- (табл. 3) и диалкилферроценах, в том числе на дизамещенных с мостиковой структурой (табл. 4). Детальное сравнение результатов отдельных исследований не имеет смысла, так как реакции проводились в разных условиях и методы установления количества изомеров (спектроскопически [14] или разделение на окиси алюминия [162, 202]) неточны. Можно отметить лишь влияние пространственных факторов: с увеличением разветвленности алкила или объема ацилирующего реагента возрастает количество 1,3-изомера.

При формилировании 1,1'-диметил- [204] и 1,1'-диэтилферроценов [19, 202, 205, 206] N-метилформанилидом с POCl_3 получено иное, чем при ацилировании по Фриделю—Крафту, соотношение 2- и 3-изомеров (3-изомера выделено значительно больше).



При формилировании 1,1'-диизопропилферроцена 3-изомер получен с выходом более 60% [207]. Осуществлено формилирование метил- [204, 207], этил- [208], изопропил- [207], фенил- [209], β -карбометоксиэтилферроценов [206, 208], диферроценила [210], полиметиленферроценилена [211], ферроценофанов [206, 208, 212—215] и 1,1'-диэтил-3-(β -карбометоксиэтил)-ферроцена [212].

N-Ациламиноферроцены менее активны в реакции ацилирования, чем ферроцен (примерно вдвое, судя по конкурирующему ацилированию). Замещение и в этом случае происходит главным образом в 1'-положение, обнаружены лишь небольшие количества гомоаннулярного 1,2-изомера [19, 216].

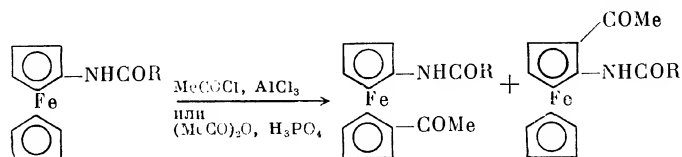
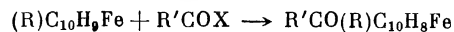


Таблица 3. Ацилирование монозамещенных ферроценов

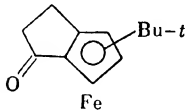

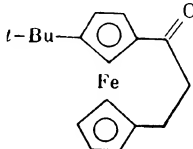
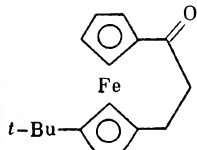


Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Алкилферроцены -Me	H ₂ NCOCI	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CONH ₂ ; 2-CONH ₂ ; 3-CONH ₂	—	[207]
	Ph ₂ NCOCI	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CONPh ₂ ; 2-CONPh ₂ ; 3-CONPh ₂	—	[204]
	MeCOCl	CS ₂	AlCl ₃	1',2-(COMe) ₂ ; 1',3-(COMe) ₂	—	[204a]
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[207, 226, 227] [207, 226, 227]
	PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COPr; 1'-COPr; 2-COPr; 3-COPr	10; — 57;	[151a] [228]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh; 2-COPh; 3-COPh	—	[229]
	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; 3-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; ?- (COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>)	—	[186]
	MeOOCCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ COOMe; 2-COCH ₂ COOMe; 3-COCH ₂ COOMe	—	[230]
	MeOOC(CH ₂) ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CO(CH ₂) ₂ COOH; 2-CO(CH ₂) ₂ COOH; 3-CO(CH ₂) ₂ COOH	—	[230, 231]

-Et	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $2-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $3-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	—	[232]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COMe};$ $2-\text{COMe};$ $3-\text{COMe}$ $1'2-(\text{COMe})_2;$ $1'3-(\text{COMe})_2$	—	[178, 217, 218, 233, 234]
	MeCOCl	CS_2	AlCl_3	$?-(\text{COMe})_2;$ $?-\text{COMe}$	68; 10	[201]
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	CH_2Cl_2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$1'-\text{COMe};$ $2-\text{COMe};$ $3-\text{COMe}$	—	[203, 227]
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	—	H_3PO_4	$1'-\text{COMe};$ $2-\text{COMe};$ $3-\text{COMe}$	—	[235]
	$(\text{MeCO})_4\text{Si}$	C_6H_6	SnCl_4	$?-\text{COMe};$ $?-(\text{COMe})_4$	42; 8	[201]
-n-Pr	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$	—	AlCl_3	$1'-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $2-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $3-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	—	[236]
	$\text{MeOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	—	AlCl_3	$1'-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $2-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH};$ $3-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	—	[237]
	$t\text{-BuCOCl}$	Et_2O	Al/AlCl_3	$1'-\text{COBu-}t$ $3-\text{COBu-}t$	—	[64, 65]
	NH_2COCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{CONH}_2;$ $2-\text{CONH}_2;$ $3-\text{CONH}_2$	35; 12; 28	[207]
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	CH_2Cl_2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$1'-\text{COMe};$ $2-\text{COMe};$ $3-\text{COMe}$	—	[203, 227]
	$t\text{-BuCOCl}$	Et_2O	Al/AlCl_3	$1'-\text{COBu-}t$	—	[64, 65]

* Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 3(продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
<i>t</i> -Bu	Me(CO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[203, 227]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	22	[55]
	<i>i</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPr- <i>i</i> 3'-COPr- <i>i</i>	8; 7	[65]
	<i>t</i> -BuCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COBu- <i>t</i> 3-COBu- <i>t</i>	25; 24	[65]
	CH ₂ =CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	  FeC ₁₀ H ₈ (COEt)CMe ₃  	16; — —	[84]

-CH ₂ Bu- <i>t</i>	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh; 2-COPh; 3-COPh	—	[238]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe; 3-COMe	—	[239]
	EtCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	—	[239]
	EtCOCl	Et ₂ O	Al/AlCl ₃	1'-COEt	—	[65, 240]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	81	[55]
	<i>i</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPr- <i>i</i> ; 3-COPr- <i>i</i>	—	[65, 240]
	<i>i</i> -BuCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂ [или (<i>i</i> -Pr) ₂ O, или CH ₂ Cl ₂]	AlCl ₃	1'-COBu- <i>t</i> ; 3-COBu- <i>t</i>	—	[64, 65, 239]
	<i>t</i> -BuCH ₂ CH(Me)CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ CH(Me)CH ₂ Bu- <i>t</i>	—	[239]
	<i>t</i> -BuCH ₂ CH(Me)CH ₂ COCl	Et ₂ O	AlCl ₃	1'-COCH ₂ CH(Me)CH ₂ Bu- <i>t</i>	—	[65, 240]
	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i> ; 3-COC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	—	[239]
	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ COCl	Et ₂ O	AlCl ₃	1'-COC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i> ; 3-COC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	—	[65, 240]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	—	[239]
	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	Et ₂ O	AlCl ₃	1'-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>	—	[65, 240]
		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>	—	[239]
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	—	[239]
	PhCH ₂ COCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	—	[65, 240]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph; ? -COCH ₂ Ph	—	[239]
	PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHPh	—	[239]
Арилферроцены -Ph	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₃ ; 2-COCH ₃ ; Fc—C ₆ H ₄ COCH ₃ - <i>p</i>	— — 1	[28, 217, 218]
	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; 3-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; Fc—C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; ? -COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>	— — 1; 64	[186]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
-C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	90	[55]
-C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt; 2-COEt; 3-COEt	30; 15; 19	[55]
-C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Не ацилируется	—	[168]
	MeCOBF ₄	CCl ₄	—	»	—	[168]
-C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[217]
-C ₆ H ₄ COCH ₃ - <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₃	35	[241]
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i> ; 2-COCH=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	45; 10	[241]
-C ₆ H ₄ COCH ₃ - <i>m</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₃	90	[241]
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	54	[241]
Арилалкил- и арил- алкилферроцены						
-CH ₂ Ph	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	11	[68]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-(COMe) ₃ ; 2-(COMe) ₄	40 27	[68]
	(MeCO) ₂ O	C ₆ H ₆	H ₃ PO ₄	1'-COMe; 2-COMe	43; 6,8;	[12]
-CH ₂ CH ₂ Ph	<i>t</i> -BuCOCl	Et ₂ O	AlCl ₃	1'-COBu- <i>t</i>	—	[65]
-CH=CHPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe	9	[12]
	(MeCO) ₂ O	C ₆ H ₆	H ₃ PO ₄	2-COMe	26	[12]
	<i>t</i> -BuCOCl	Et ₂ O	Al/AlCl ₃	1'-COBu- <i>t</i> ; 3-COBu- <i>t</i>	—	[64]
-CH ₂ CH=CHPh	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe; 2-COMe; 3-COMe	35; 11 21	[242]
-C(CN)=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	90	[243]

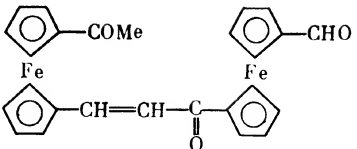
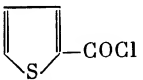

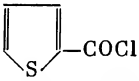

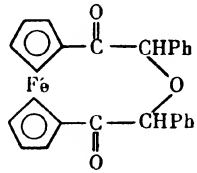
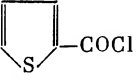

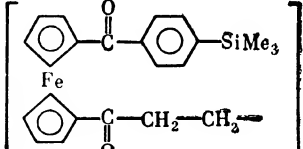
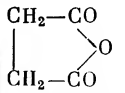
Карбонилсодержащие ферроцены						
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe; 3'-COMe	41; —	[244]
-CHO						
-COMe	MeCOCl	CHCl ₃	AlCl ₃	1'-COMe	85	[7]
	MeCOCl	CS ₂	AlCl ₃	1'-COMe	89	[201]
	EtCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	85	[33, 174, 176, 219]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt; 2'-COEt	62,8; 5,3	[55]
	ClCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CH ₂	51	[57, 245]
	ClCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ CH ₂ Cl	73	[57]
	<i>n</i> -PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPr- <i>n</i>	77	[174, 219]
	(<i>n</i> -PrCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPr- <i>n</i> ; 2'-COPr- <i>n</i>	70,3; 1,87	[235]
	<i>i</i> -PrCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Pr- <i>i</i> ; 2'-COCH ₂ Pr- <i>i</i>	72; 6,9	[235]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	70—80	[174, 176, 219]
	PhCOCl	CS ₂	AlCl ₃	1'-COPh	48	[201]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	80	[174, 219]
	PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHPh	80	[57]
	Ph ₂ NCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Не реагирует	—	[246]
		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CO- 	80	[219]
-COEt	PrCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPr	82	[174, 219]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	77	[174, 219]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	76	[174, 219]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Раствори- тель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
-COEt		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CO- 	83	[219]
-COCH ₂ CH ₂ SiMe ₃	o-(COCl) ₂ C ₆ H ₄	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	o-(COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CO-CH ₂ CH ₂ SiMe ₃) ₂ C ₆ H ₄	22	[247]
-COPr	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	73	[55]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	71	[219]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	77	[174, 219]
-COCH=CH ₂	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		28	[248]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	—	[245]
-CH ₂ CH ₂ COMe	p-ClC ₆ H ₄ CH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHC ₆ H ₄ Cl-p	29	[243]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe;	30;	[243]
		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	3-COMe	14	
-CO(CH ₂) ₂ COOMe	MeOOC(CH ₂) ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-CO(CH ₂) ₃ COOMe	65	[129, 190]
-COPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	57	[12]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	75	[219]
		CH ₂ Cl ₂	Al/AlCl ₃	1'-CO- 	81	[219]
-COC ₆ H ₄ SiMe ₃ -p	ClCO(CH ₂) ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		—	[247]













-CO(CH ₂) _n COPh (<i>n</i> = 5÷8)	PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH=CHPh	25—78	[174a]
-COC≡CPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	59	[249]
-COCH=CHPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	34	[220]
	ClCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Cl	25	[249]
	PhCH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ Ph	47	[248]
	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ F- <i>p</i>	33	[250]
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	32	[250]
	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Br- <i>p</i>	31	[250]
	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	30	[250]
	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Br- <i>m</i>	39	[250]
	<i>m</i> -JC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ J- <i>m</i>	36	[250]
	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	36	[250]
	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ Me- <i>m</i>	36	[250]
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	32	[250]
	<i>m</i> -MeOC ₆ H ₄ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCH ₂ C ₆ H ₄ OMe- <i>m</i>	34	[250]
	MeCOCOC	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCOMe	34	[248]
	EtCOCOC	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCOE	27	[248]
	<i>i</i> -PrCOCOC	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COCOPr- <i>i</i>	36	[248]
-CH=CHCOPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe;	16	[220]
				2-COMe	16	
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe;	19;	[251]
				Fc—CH=C(COMe)COPh;	9,4;	
				MeCOC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH=C(COMe)COPh	1,7	
-CH ₂ CH ₂ COCH=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	43	[243]
- <i>p</i> -C ₆ H ₄ COCH=CHC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	45	[241]
-CH=C(COMe)COPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	5	[251]
-CH=CH—CH=CHCOPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe;	8;	[251]
				Fc—CH=C(OMe)CH=CHCOPh;	13;	
-CH=CHCOCH=CHPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	MeCOC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH=C(OMe)—CH=CHCOPh	5	
				1'-COMe	26	[251]
				Fc—CH=C(COMe)COCH=CHPh	7	
-(CH ₂) ₄ COC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1',3'-(COCH=CHPh) ₂	14	[130a]
-(CH ₂) ₅ COC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	PhCH=CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COCH=CHPh	8	[130a]
	Fc(CH ₂) ₅ COCl	C ₆ H ₅ OMe	AlCl ₃ /HCl	3-CO(CH ₂) ₅ Fc	—	[130a]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Раствори- тель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$-(\text{CH}_2)_7\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe}-p$	$\text{PhCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1,1'-(\text{COCH}=\text{CHPh})_2$; $3-\text{COCH}=\text{CHPh}$	—	[130a]
$-(\text{CH}_2)_8\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe}-p$	$\text{Fc}(\text{CH}_2)_7\text{COCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$	AlCl_3/HCl	$2-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{Fc}$	—	[130a]
	$\text{PhCH}=\text{CHCOCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1',2-(\text{COCH}=\text{CHPh})_2$	10	[130a]
Диферроценильные соединения						
$-\text{Fc}$	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COMe}$; $2-\text{COMe}$; $1',1''-(\text{COMe})_2$; $?^?-(\text{COMe})_2$;	14; 1; 46; —	[221—223]
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$		H_3PO_4	$1',1'',?-(\text{COMe})_3$; $1'-\text{COMe}$; $2-\text{COMe}$; $3-\text{COMe}$; $1',1''-(\text{COMe})_2$; $?^?,?-(\text{COMe})_2$	6 —	[252, 253]
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{COPh}-1'$	PhCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COPh}$; $1',1''-(\text{COPh})_2$	58; 5	[223, 254]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1''-\text{COMe}$	41	[254]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1''-\text{COPh}$	26	[254]
$-\text{CH}_2-\text{Fc}$	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$2-\text{COMe}$; $1',1''-(\text{COMe})_2$; $2,2'-(\text{COMe})_2$	7; 6,4; 3	[12]
	$\text{Fc}-\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{CO}-\text{Fc}$; $2-\text{CO}-\text{Fc}$; $3-\text{CO}-\text{Fc}$	6; 6; 5	[255]
				$?-\text{COMe}$	62	[255a]
$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})-\text{Fc}$	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	H_3PO_4	$-\text{CH}=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COMe}$;	4,5	[12]
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc}$	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$1'-\text{COMe}$;	70	[12, 256]
$-\text{CO}-\text{Fc}$	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1',1''-(\text{COMe})_2$	9	
		CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $1',1''-(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	50; 50	[256]
	$\text{MeOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $1',1''-(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	50 10	[256]

$-\text{COCH}=\text{CH}-\text{Fc}$	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COMe};$ $1''-\text{COMe};$ $1',1''-(\text{COMe})_2$	42; 3,5; 2	[220]
	MeCOCl $(\text{MeCO})_2\text{O}$	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2	AlCl_3 H_3PO_4	$1',1''-(\text{COMe})_2$ $1'-\text{COMe}$		[257] [257]
$-\text{P}(\text{Ph})\text{Fc}$	MeCOCl	—	AlCl_3	$1',1''-(\text{COMe})_2$		[258]
$-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})\text{Fc}$	MeCOCl	—	AlCl_3	$1',1''-(\text{COMe})_2$		[258]
	PhCOCl	—	AlCl_3	$1',1''-(\text{COPh})_2$		[258]
Ферроценильные производные гетероциклов						
$-\text{CH}_2-$	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$\text{Fc}-\text{CH}_2-$	40;	[12]
				$\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FcC}_5\text{H}_4-\text{CH}_2-$	4	
$-\text{CH}=\text{CH}-$	MeCOCl	—	SnCl_4	$\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-$	0,6	[12]
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-$	14	[12]
$-\text{CO}-$	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COMe}$	65	[12]
$-\text{COCH}=\text{CH}-$	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'-\text{COMe};$	1,4;	[220]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$-\text{COCH}=\text{CH}-$ 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CH}-$ 	17	[220]
$-\text{CH}=\text{CHCO}-$ 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	1'-COMe; 2-COMe; $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CHCO}-$ 	29; 7,2;	[220]
$-\text{CH}_2-$ 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{Fc}-\text{CH}_2-$  -COMe; $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{FcC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 	—	[68]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{FcC}_6\text{H}_3(\text{COMe})-\text{CH}_2-$ 	—	
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$\text{Fc}-\text{CH}_2-$  -COMe; $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{FcC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 	92	[68]
					14	[12]
					10	
$-\text{CH}=\text{CH}-$ 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-$ 	12;	[12]









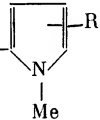
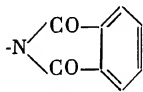
				$\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—CH=CH—}$ 	4	
	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	C_6H_6	H_3PO_4	$\text{Fc—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 	16	[12]
—CO— 	MeCOCl PhCH_2COCl	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2	AlCl_3 AlCl_3	$1'\text{—COMe}$ $1'\text{—COCH}_2\text{Ph}$	62 85	[12] [219]
—COCH=CH— 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'\text{—COMe}$	11	[220]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	Fc—COCH=CH— 	11	[220]
—CH=CHCO— 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$1'\text{—COMe};$ $1',2\text{—(COMe)}_2;$	40; 4,2;	[220]
				Fc—CH=CHCO— 	0,3	
—CH=CHCO— 	MeCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	$\text{R}'\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH=CR}''\text{CO—}$ 		[258a]
				$\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}, \text{R} = 5\text{—COMe};$	11;	
				$\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}, \text{R} = 4\text{—COMe};$	15;	
				$\text{R}' = \text{COMe}, \text{R}'' = \text{R} = \text{H};$	—	
				$\text{R}' = \text{R} = \text{H}, \text{R}'' = \text{COMe};$	—	
				$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{COMe}; \text{R} = 4\text{—COMe}$	—	

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Азотсодержащие и другие ферроцены	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	37	[19]
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	1'-COMe; 2-COMe	69; 3,3	[19]
	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄	1'-COMe	17	[216]
	Si(OCOMe) ₄	C ₆ H ₆	SnCl ₄	1'-COMe	30	[19]
-NHCOMe	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe; 2-COMe	50; 5	[19]
-NHCOOMe	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	1'-COMe; 2-COMe	50; 5	[19]
-NHCOOEt	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄	1'-COMe; 2- или 3-COMe	40; 7	[216]
	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄	1'-COMe; 2- или 3-COMe	40; 7	[216]
-CONH ₂	MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	61	[246]
-CONPh ₂	MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	74	[246]
	PhCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	72	[246]
-CN	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	100	[19]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	93	[55]
-CH ₂ CONH ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	—	[19]
	(MeCO) ₂ O	—	—	1'-COMe; 2-COMe	—	[19]
	(MeCO) ₂ O	—	—	1'-COMe; 2-COMe	—	[19]
-COOMe	MeCOCl	CCl ₄	AlCl ₃	1'-COMe	80	[217a, 259, 260]
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe; 2-COMe	66; 11	[217a]
	EtCOCl	CCl ₄	AlCl ₃	1'-COEt	88	[259]
	PrCOCl	CCl ₄	AlCl ₃	1'-COPr	80	[259, 260]
	PhCOCl	CCl ₄	AlCl ₃	1'-COPh	85	[259]

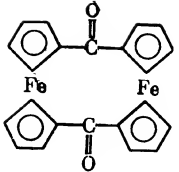
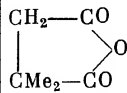
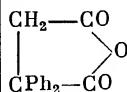
-COCl	Fc—COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		—	[229]
-OMe	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; FcCOMe	51	[224, 225]
	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄ /P ₂ O ₅	2-COMe (с примесью других изомеров)	45	[225]
-SMe	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Fc—H Fc(C ₅ H ₄ SMe) ₂	—	[224]
-Cl	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	81	[19]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Fc—H	—	[224]
	MeCOCl	CHCl ₃	AlCl ₃	1'-COMe	57	[261]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1',3-(COMe) ₂	—	[204a]
	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄ /P ₂ O ₅	1'-COMe	61	[262]
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe	49	[263]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COMe	75	[19]
-Br	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1',3-(COMe) ₂	—	[204a]
	(MeCO) ₂ O	—	H ₃ PO ₄	1'-COMe	54	[264]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt	60	[55]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COPh	55	[254]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Fc—H; Fc—COMe; Fc(C ₅ H ₄ COMe) ₂	— 1; 15	[19]
-C(CF ₃) ₂ OH	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1,1'-(COMe) ₂	19	[265]
-PPh ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	—	1'-COMe	—	[258]


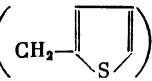
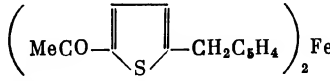
Таблица 4. Ацилирование ди- и полизамещенных ферроценов



Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
Дизамещенные ферроцены 1,1'-(Me) ₂	CD ₃ COCl	— CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	p-COMe	—	[266]
	MeCOCl		AlCl ₃	2-COMe;	24;	[218, 267]
				3-COMe;	47;	
				2,2'-(COMe) ₂ ;	—	
				3,3'-(COMe) ₂ ;	—	
				2,3'-(COMe) ₂	—	
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	p-COMe;	—	[200]
				p-(COMe) ₂ ;	—	
				p-(COMe) ₃	—	
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe;	—	[32]
				3-COMe	—	
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2,2'-(COMe) ₂ ;	—	[268]
				3,3'-(COMe) ₂	—	
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	2-COMe	21	[204, 226]
	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	3-COMe	34	[204, 226]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COEt;	18;	[55]
				3-COEt	44	
		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COCH ₂ CMe ₂ COOH;	—	[269]
				3-COCH ₂ CMe ₂ COOH;	—	
				2-COCMe ₂ CH ₂ COOH;	—	
				3-COCMe ₂ CH ₂ COOH	—	
		CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COCH ₂ CPh ₂ COOH;	—	[269]
				3-COCH ₂ CPh ₂ COOH	—	
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COPh;	—	[229]
				3-COPh	—	
	o-ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COC ₆ H ₄ Cl-o;	—	[186]
				3-COC ₆ H ₄ Cl-o	—	

1,1'-(Me) ₂	Ph ₂ NCOC1 (MeCO) ₂ O	C ₂ H ₄ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ BF ₃ · Et ₂ O	?-CONPh ₂ 1'-COMe; 3-COMe; 4-COMe	46 40; 29; 20	[204] [266]
1,3-(Me) ₂	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ · Et ₂ O	1'-COMe; 2-COMe; 5-COMe	44; 7; 25	[266]
1,1'-(Et) ₂	MeCOC1 MeCOC1 (MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ AlCl ₃ AlCl ₃ , H ₃ PO ₄	2-COMe; 3-COMe ?- (COMe) ₂ 2-COMe;	10; 29 70—80 —	[202, 205, 267, 270] [212, 271, 272] [272, 273]
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	—	AlCl ₃	3-COMe 2-COCH ₂ CH ₂ COOH; 3-COCH ₂ CH ₂ COOH	— — —	[274]
1,2-(Et) ₂	MeOOCCH ₂ CH ₂ COC1 MeCOC1	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ AlCl ₃	2-COCH ₂ CH ₂ COOH; 3-COCH ₂ CH ₂ COOH 1'-COMe;	— — —	[205] [271]
1,1'-(i-Pr) ₂	MeCOC1	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	3-COMe; 4-COMe	— —	[32, 218]
1,1'-(t-Bu) ₂	(MeCO) ₂ O (MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ BF ₃ · Et ₂ O	2-COMe; 3-COMe 2-COMe; 3-COMe	— — 3; 29	[32, 218] [266]
	EtCOC1	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COEt; 3-COEt	4; 62	[108]
	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COEt; 3-COEt	16, 8; 64, 8	[55]
	CH ₂ =CHCOC1	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	3-COCH=CH ₂ ; 3,3'-(—COCH ₂ CH ₂ —)	20; 14	[84]
	PhCH ₂ COC1	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COCH ₂ Ph; 3-COCH ₂ Ph	3; 51	[108]

Таблица 4 (продолжение)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
1,1'-(Ph) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	—	[217, 218]
	o-ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	C ₆ H ₄ COMe- <i>p</i> 2-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; 3-COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i> ; ? <i>p</i> -C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ Cl; ?-(COC ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>) ₂	67; — 8; —	
1,1'-(C ₆ H ₄ Br- <i>p</i>) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	—	[217]
1,1'-(C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	—	[217]
1,1'-(C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Не ацилируется	—	[168]
1,1'-(CH ₂ OH) ₂	Fe(C ₅ H ₄ COCl) ₂	MeC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ N	Полиэфиры	—	[275]
1,2-(COMe) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Не ацилируется	—	[162]
1,1'-(COMe) ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	» »	—	[168]
1-Me-3-COPr	(EtCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1'-COEt;	79	[55]
1-Et-1'-COPh	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	14; 36	[219]
1-Et-1'-CO- 	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	16; 40	[219]
1-Et-1'-COCH ₂ Ph	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	14; 45	
1-CH ₂ Ph-1'-COCH ₂ Ph	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	6; 64	[219]
1,1'-  ₂	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		—	[68]
(FeC ₁₀ H ₈ CH ₂) _n	(MeCO) ₂ O	C ₆ H ₆	AlCl ₃	?-COMe	40	[276]
	(EtCO) ₂ O	C ₆ H ₆	AlCl ₃	?-COEt	38	[276]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	?-COPh	42	[277]

1,1'-[—(CH₂)₃—]

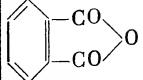
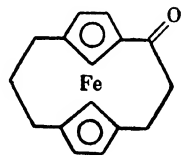
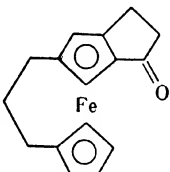
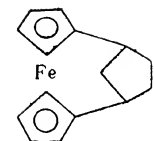
PhCOCl (PhCO) ₂ O 	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆	AlCl ₃ AlCl ₃	?-COPh ?-COPh	— 50	[277] [276]
MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	Нерастворимые соединения	67	[276]
MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	32; 51	[127, 267, 278—280]
MeCOCl (избыток)	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2,2'-(COMe) ₂ ; 3,3'-(COMe) ₂ ; 2,3'-(COMe) ₂ ; 3,4'-(COMe) ₂ ; 2,3'-(COMe) ₂ ; 2,4'-(COMe) ₂ ; 2,5'-(COMe) ₂ ; 3,4-(COMe) ₂	— — — — — — — —	[206]
(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe; 3,4-(COMe) ₂	26; 44; 4	[282]
(MeCO) ₂ O EtCOCl	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	BF ₃ AlCl ₃	2-COMe 2-COEt; 3-COEt	65	[226] [84, 279]
ClCH ₂ CH ₂ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COCH ₂ CH ₂ Cl; 3-COCH ₂ CH ₂ Cl		[84]
CH ₂ =CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COEt; 3-COCH=CH ₂ ; 3-COEt;	10; 1; 13;	[84]
				12;	

Таблица 4 (продолжение)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
1,1'-[—(CH ₂) ₃ —]	CH ₂ =CHCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃		3	[84]
	PhCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COPh; 3-COPh	— —	[279]
	o-ClC ₆ H ₄ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COC ₆ H ₄ Cl-o; 3-COC ₆ H ₄ Cl-o	— —	[186]
	ClCOCH ₂ CH ₂ COOMe		AlCl ₃	2-COCH ₂ CH ₂ COOH; 3-COCH ₂ CH ₂ COOH	— —	[279]
1,1'-[—(CH ₂) ₄ —]	Ph ₂ NCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	2-CONPh ₂	16	[283]
	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	33 56	[267, 278, 280]
	(MeCO) ₂ O	—	BF ₃ · Et ₂ O	2-COMe; 3-COMe	34; 56	[284]
1,1'-[—(CH ₂) ₅ —]	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 3-COMe	25; 55	[267, 278, 280, 284a]
	MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	3,3'-(COMe) ₂ ; 2,3'-(COMe) ₂ ; 2,4'-(COMe) ₂	— — —	[285, 284a]
	(MeCO) ₂ O	—	BF ₃ · Et ₂ O	2-COMe; 3-COMe	27; 57	[284]
1,1'-[—(CH ₂) ₂ CHPh(CH ₂) ₂ —]	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	α-COMe; α'-COMe; β-COMe	8; 13; 55	[267]



1,1'-[—C₅H₄FeC₅H₄—]

1,2-[—(CH₂)₃CO—]

1,1'-[—(CH₂)₃CO—]

1,1'-[—(CH₂)₄CO—]

1,1'-[—(CH₂)₅CO—]

β-Et-β'-[CH₂CH₂(Et)C₅H₃FeC₅H₅]

Три- и полизамещенные ферроцены

1,1',2-(Et)₃

1,1',3-(Et)₃

1,1',3,3'-(Et)₄

2-COMe-1,1'-[—(CH₂)₃—]

3-COMe-1,1'-[—(CH₂)₃—]

MeCOCl

MeCOCl

MeCOCl

MeCOCl

MeCOCl

MeCOCl

(MeCO)₂O

MeCOCl

(MeCO)₂O

MeCOCl

MeCOCl

MeCOCl

(MeCO)₂O

MeCOCl

—

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

(MeCO)₂O

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

CH₂Cl₂

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

H₃PO₄

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

AlCl₃

BF₃

BF₃

AlCl₃

2-COMe;
3-COMe

2-COMe
β'-(COMe)₂
(смесь 4-х изомеров)

1'-COMe

2-COMe;

3'-COMe

2-COMe;

3'-COMe

2-COMe;

3'-COMe

1'-COMe

2'-COMe;

3-COMe;

4-COMe

2-COMe;

3'-COMe;

4-COMe;

2'-COMe

2-COMe;

5-COMe

2,3'-(COMe)₂;

2,4'-(COMe)₂;

2,5'-(COMe)₂

2,3'-(COMe)₂

2,3'-(COMe)₂;

2,5'-(COMe)₂

3,4'-(COMe)₂;

33;
67

10;
22

32

—

—

—

—

—

—

40

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

[286]

[287]

[213]

[280]

[280]

[280]

[255a]

[271]

[271]

[271]

[281]

[281]

[281]

[281]

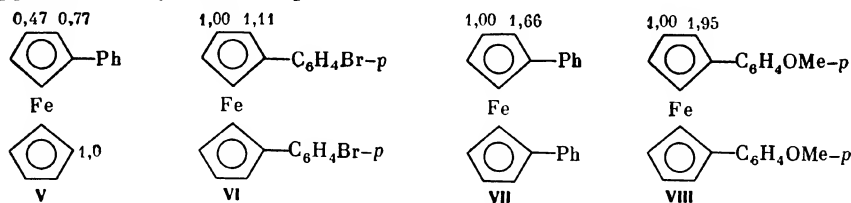
Таблица 4 (окончание)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
3-COMe-1,1'-[—(CH ₂) ₃ —]	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2,3'-(COMe) ₂ ; 2,4'-(COMe) ₂ ; 3,4-(COMe) ₂	— — —	[281]
2-COCH=CHPh-1,1'-[—(CH ₂) ₃ —]	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2',3-(COMe) ₂ ; 3,5'-(COMe) ₂ ; 2',5'-(COMe) ₂	60 — —	[281]
3-COCH=CHPh-1,1'-[—(CH ₂) ₃ —]	MeCOCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2,3'-(COMe) ₂ ; 2,4'-(COMe) ₂ ; 3',4'-(COMe) ₂	— — —	[281]
2-COMe-1,1'-[—(CH ₂) ₅ —]	MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	3'-COMe; 4'-COMe	— —	[285]
3-COMe-1,1'-[—(CH ₂) ₅ —]	MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂	AlCl ₃	2'-COMe; 3'-COMe; 5'-COMe	— — —	[285]
3-COCH=CHC ₆ H ₄ Cl-p-1,1'-[—(CH ₂) ₅ —]	ClCH ₂ CH ₂ COCl MeCOCl	C ₂ H ₄ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ AlCl ₃	?-COCH ₂ CH ₂ Cl 2'-COMe; 3'-COMe	— 10; 12	[285] [284a]
1,1',2,2'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	3-COMe; 4-COMe	41; 30	[282]
1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 4-COMe	21; 60	[282]
1,1',2,2',4,4'-[—(CH ₂) ₃ —] ₃	Ph ₂ NCOCl (MeCO) ₂ O	C ₂ H ₄ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃ AlCl ₃	?-CONPh ₂ 3-COMe; ?- (COMe) ₂	57 82; 3	[283] [282]
1,1',3,3',4,5'-[—(CH ₂) ₃ —] ₃	(MeCO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	2-COMe; 2'-COMe; 4'-COMe; ?- (COMe) ₂	— — 40; 5	[282]

Неясно, обусловлено ли пассивирование ферроценового ядра влиянием N-ациламиногруппы или ее комплекса с кислыми реагентами [157].

В циклопентадиенильном кольце, имеющем электроноакцепторный заместитель, положение 2 более активно, чем положение 3. Такое заключение вытекает как из экспериментальных данных, так и из расчета по методу молекулярных орбиталей, проведенному для производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями [161, 162, 217, 217a].

Ацилирование моноарилферроценов дает смесь 1,1'-, 1,2- и 1,3-изомеров, в которой содержится больше других 1,1'- и меньше 1,3-изомеров. В формуле V приведены относительные активности различных положений в фенилферроцене, полученные в работе [217].

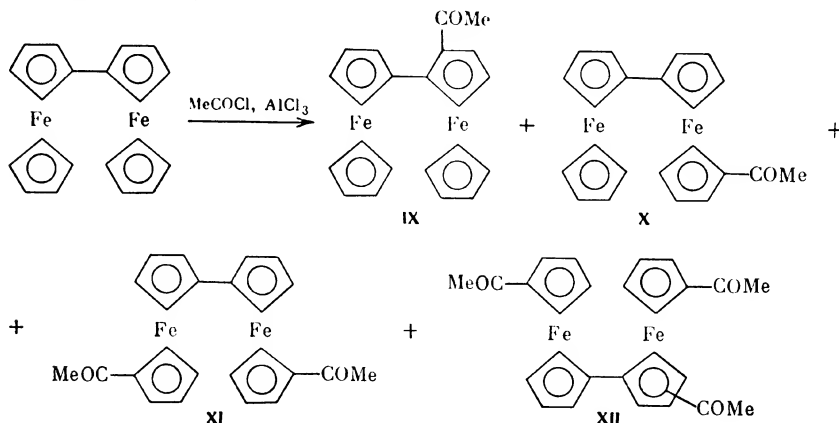


При конкурирующем ацилировании эквимолекулярных количеств ферроцена и фенилферроцена получается смесь, содержащая ацетилферроцен и ацетилфенилферроцен в отношении 5 : 1 [28].

Гетероаннулярные диарилферроцены при ацилировании [131, 217, 218] образуют смесь 1,2- и 1,3-ацетилдиарилферроценов. Активность положений 2 и 3 изменяется в зависимости от заместителей в *n*-положении фенильного ядра [217] (см. формулы VI—VIII). Диацетилферроцены, как 1,1'-, так и 1,2-изомер, не ацилируются [162, 168], не удалось проацилировать также $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p)_2$ [168].

Осуществлено ацилирование большой серии ацилферроценов Fc-COR , где R — алкильные, алкенильные, арильные, гетероциклические и другие группы; с хорошими выходами получены разнообразные гетероаннулярные диацилферроцены (см. табл. 3). При ацилировании кетонов Fc-COMe , Fc-CH=CHCOR и Fc-CH=CHCOPh наряду с гетероаннулярным изомером выделен с небольшим выходом гомоаннулярный 1,2-изомер [55, 219, 220]. При ацилировании ферроценилкетонов, содержащих тиафеновый или фурановый цикл, отмечено [12, 68], что наиболее реакционноспособным оказывается свободное α -положение гетероцикла.

Ацетилирование диферроценила дает смесь моно- (IX и X), ди- (XI) и триацетилированных (XII) диферроценилов с выходами 1, 14, 46 и 6% соответственно, кроме того, выделено соединение с неустановленным положением ацетильных групп [221—223].



При ацилировании иодферроцена иод отщепляется и образуется диацетилферроцен и небольшие количества моноацетилферроцена [19]. Метоксиферроцен в условиях реакции Фриделя—Крафта частично превращается в ферроцен и диметоксиферроцен. Аналогичное превращение претерпевает метилтиоферроцен [224, 225].

Хлорферроцен и метиловый эфир ферроценкарбоновой кислоты также ацилируются преимущественно в свободное Ср-кольцо с хорошими выходами.

1,1'-Ацил(карбометокси)ферроцены [259]. К раствору 0,085 моля хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты в 100 мл абс. CCl_4 добавляют при охлаждении и перемешивании 0,148 моля AlCl_3 , затем в течение 30 мин. прибавляют раствор 0,037 моля метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты в 90 мл CCl_4 . Перемешивание продолжают 1 час при комнатной температуре. Затем смесь обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Остаток после отгонки эфира и CCl_4 растворяют в смеси петролейного эфира и бензола (1 : 1) и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 . Метиловые эфиры замещенных ферроценкарбоновых кислот элюируют эфиром и перекристаллизовывают из гексана.

	Т. пл., °C	Выход, %
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{COOMe}$	102—102,5	80
$\text{EtCOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{COOMe}$	64—65	88
$n\text{-PrCOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{COOMe}$	57,5—58,5	80
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{COOMe}$	79,5—80,5	85

1,1'-Хлор(ацетил)ферроцен [262]. Смесь 5 г хлорферроцена, 40 мл уксусного ангидрида, 9,6 г 85%-ной H_3PO_4 и 4,8 г P_2O_5 нагревают при перемешивании в течение 10 мин. на кипящей водяной бане. Затем охлаждают, выливают в раствор соды и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. Эфир отгоняют. Остаток растворяют при нагревании в петролейном эфире и хроматографируют на Al_2O_3 . Петролейным эфиром вымывают непрореагировавший хлорферроцен (0,58 г), эфиром — 1,1'-хлор(ацетил)ферроцен. Выход, 1,1'-хлор(ацетил)ферроцена составляет 3,6 г (61%), т. пл. 62—63 °C (из гексана).

2,4-Динитрофенилгидразон 1,1'-хлор(ацетил)ферроцена имеет т. пл. 159—161 °C.

Осуществлено ацилирование большого количества дизамещенных ферроценов (преимущественно гетероаннулярных). При моноацилировании диалкилферроценов образуются обычно смеси трех изомеров (см. табл. 4). Дизамещенные ферроцены с двумя сильными электроноакцепторными заместителями не ацилируются.

Изучено (см. табл. 4) ацилирование серии мостиковых ферроценов (ферроценофанов).

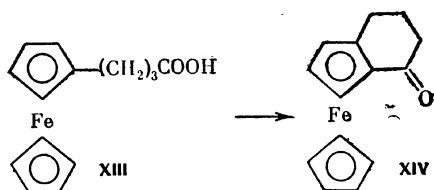
Г. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Внутримолекулярное ацилирование ферроценов исследовано довольно обстоятельно. Сначала интерес к этой реакции был связан со стремлением синтезировать ферроценовые аналоги антрахинона, а затем с изучением мостиковых ферроценов — ферроценофанов.

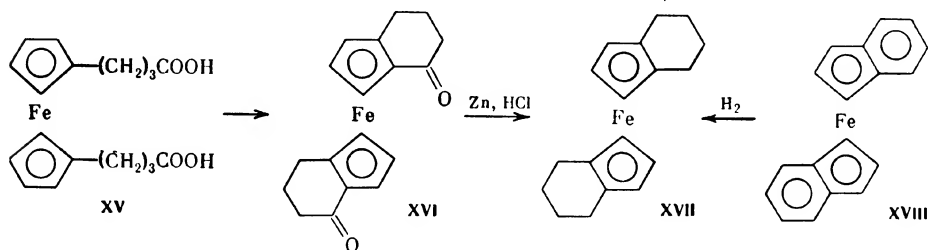
Ферроценилкетоникислоты, получающиеся при реакции ферроцена с ангидридами двухосновных карбоновых кислот или с моногалогенангидридами этих кислот, не циклизуются [128], подобно аналогично построенным кетоникислотам бензольного ряда. ω -Ферроценилкарбоновые кислоты, образующиеся после восстановления карбонильной группы до метиленовой, претерпевают внутримолекулярное ацилирование.

ω -Ферроценилмасляная кислота (XIII) при циклизации дает α -кето-1,2-тетраметиленферроцен (XIV).

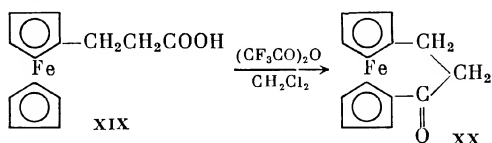
Описано получение соединения XIV из ферроцена и бутиролактона в гептане в присутствии AlCl_3 [288a]. Замещенные ω -ферроценилмасляные кислоты при циклизации также образуют только гомоаннулярные кетоны (см. табл. 5). Ди(ω -карбоксипропил)ферроцен (XV) при нагревании с полифосфорной кислотой превращается в бис-(α -кето-1,2-тетраметилен)ферроцен



(XVI). Строение diketона XVI доказано восстановлением его по Клемменсену в бис-(1,2-тетраметиле)ферроцен (XVII), который идентичен с соединением, полученным при гидрировании диинденилжелеза (XVIII) [128, 289].

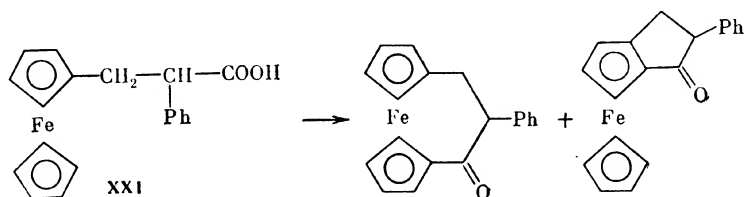


ω -Ферроценилпропионовая кислота (XIX) при внутримолекулярном ацилировании превращается в гетероаннулярный кетон — 1,1'-(α -кетотриметил)-ферроцен (XX) [129, 290, 291].



1,1'-(α -Кетотриметил)ферроцен [291]. 9,50 г (0,037 моля) ω -ферроценилпропионовой кислоты, 95 г (0,45 моля) трифторуксусного ангидрида и 400 мл четыреххлористого углерода перемешивают в течение 4,5 час. под азотом при комнатной температуре в колбе, обернутой алюминиевой фольгой. Затем смесь выливают в раствор бикарбоната натрия. Водный слой экстрагируют хлористым метилом. Объединенные органические вытяжки промывают водой, 2N раствором KOH и снова водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя остается 7,90 г (90% от теорет.) 1,1'-(α -кетотриметил)ферроцена (т. пл. 138—143 °C), который перекристаллизовывают из гексана и получают 7,06 г (81%) чистого 1,1'-(α -кетотриметил)ферроцена (т. пл. 146—147 °C).

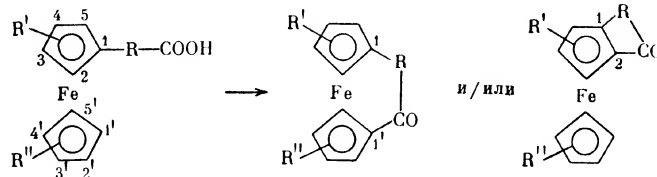
Некоторые замещенные ω -ферроценилпропионовые кислоты, например $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$ (XXI), претерпевают как гетеро-, так и гомоаннулярную циклизацию.



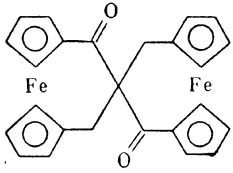
Изучена циклизация различных замещенных ферроценилпропионовых, ферроценилмасляных, ферроценилвалериановых кислот и многочисленных ферроценовых соединений, имеющих наряду с карбоксилсодержащей группой другие заместители (табл. 5).

Описано внутримолекулярное ацилирование S-ферроценилметилтиогликолевой кислоты $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$ последовательным действием хлористого оксалила и четыреххлористого олова [292].

Таблица 5. Внутримолекулярное ацилирование производных ферроцена

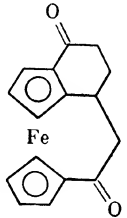
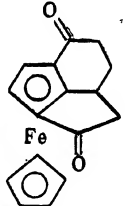


Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
ω -Ферроценилпропионовые кислоты					
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	CCl_4	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	90	[129, 226, 291]
	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	88	[127, 194, 292—295]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	17	[129, 290, 291, 296]
	CH_2Cl_2	$\text{AlCl}_3, \text{PCl}_5$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	33	[291, 297]
$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{COOH}$	CCl_4	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}-$	75	[298, 299]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,1'-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}-$	32	[298]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{COOH}$		$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}-$		[300]
$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{COOH}$	CCl_4	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{CO}-$	41	[298]
$-\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CO}-$; $1,1'-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CO}-$	—	[127]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{CO}-$; $1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{CO}-$	—	[301, 302]
$-\text{CH}_2\text{CH}(i\text{-Pr})\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2-\text{CH}_2\text{CH}(i\text{-Pr})\text{CO}-$; $1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(i\text{-Pr})\text{CO}-$	98	[301—303]
$-\text{CH}_2\text{CH}(n\text{-Bu})\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(n\text{-Bu})\text{CO}-$	—	[302]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Bu})\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Bu})\text{CO}-$; $1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Bu})\text{CO}-$	—	[301]
$-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[304]
	—	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,1'-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}-$	21	[298]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}-$	—	[203, 294, 300, 301, 305]
	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}-$	88	[306]
$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH-}o\text{)}\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,1'-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH-}o\text{)}\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[299]

—CH ₂ CH[C ₆ H ₃ (OMe) _{2-3,4}]COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'—CH ₂ CH[C ₆ H ₃ (OMe) _{2-3,4}]CO—	—	[194]
—CH ₂ CH(CH ₂ Ph)COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH(CH ₂ Ph)CO—;	—	[294, 301, 302, 307]
—CH(Fe)CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'—CH ₂ CH(CH ₂ Ph)CO—	79	
—CH ₂ CH(CH ₂ Fe)COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'—CH(Fe)CH ₂ CO—	60	[256]
			1,1'—CH ₂ CH(CH ₂ Fe)CO—;	80;	[294, 305, 307]
				12	
—CH ₂ C(CH ₂ Fe) ₂ COOH	(F ₃ CCO) ₂ O	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'—CH ₂ C(CH ₂ Fe) ₂ CO—	66	[126]
—CH ₂ C(CH ₂ Fe)(COOH) ₂	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'—CH ₂ C(COOH)(CH ₂ Fe)CO—;	35	[308]
—CH ₂ C(CH ₂ Fe)(COOEt)COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ C(COOEt)(CH ₂ Fe)CO—;	29;	[308]
			1,1'—CH ₂ C(COOEt)(CH ₂ Fe)CO—	47	
ω-Ферроценилмасляные кислоты					
—CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—(CH ₂) ₃ CO—	94	[129, 226, 290, 291, 293, 309]
	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,2—(CH ₂) ₃ CO—	44	[128, 129, 134, 290, 291]
—CH ₂ CH ₂ CH ₂ COC1	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1,2—(CH ₂) ₃ CO—;	42;	[310]
			1,1'—(CH ₂) ₃ CO—	6,5	
—CH(Me)CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH(Me)CH ₂ CH ₂ CO—	90; 10	[311]
			(экзо- и эндо-изомеры)		
—CH ₂ CH(Me)CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH(Me)CH ₂ CO—	—	[312—314]
	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,2—CH ₂ CH(Me)CH ₂ CO—	—	[293]
—CH ₂ CH ₂ CH(Me)COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH ₂ CH(Me)CO—	—	[83, 312, 314]
	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,2—CH ₂ CH ₂ CH(Me)CO—	—	[293]
—CH ₂ CH(COMe)CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH(COMe)CH ₂ CO—	63	[294, 307]
—CH ₂ CH(<i>i</i> -Pr)CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH(<i>i</i> -Pr)CH ₂ CO—	—	[71]
—CH ₂ CH ₂ CH(<i>i</i> -Pr)COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH ₂ CH(<i>i</i> -Pr)CO—	—	[71]
—CH ₂ CH(<i>t</i> -Bu)CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2—CH ₂ CH(<i>t</i> -Bu)CH ₂ CO—	—	[79, 86]
			(эндо- и экзо-изомеры)		

* Формулы сложных ферроценовых соединений написаны полностью. ** Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 5 (продолжение)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Апил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(t\text{-Bu})\text{COOH}$	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(t\text{-Bu})\text{CO}-$ (экзо- и эндо-изомеры)	—	[79, 86]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COOH}$		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[136, 293, 313]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}-$	—	[136, 293]
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{Me})\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2--\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}-$ (смесь экзо- и эндо-изомеров)	—	[157, 316]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{Me})\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{Me})\text{CO}-$ (смесь экзо- и эндо-изомеров)	—	[157, 315, 316]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{COOH}$		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CO}-$	—	[293]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{COOH}$	—	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CO}-$	—	[293]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Fc})\text{COCOON}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2--\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Fc})\text{COCO}-$	—	[306]
$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	 	—	[299, 317]
$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOEt})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$1,2--\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOEt})-$	—	[317]

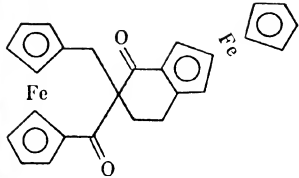
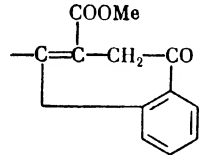
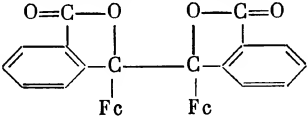
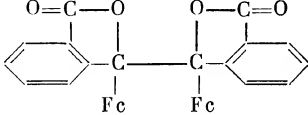
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Fc})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$		—	[75, 126]
$-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{COOMe})\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ —	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1,2- $-\text{COCH}_2\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{Ph})-$ 1,2- $-\text{COCH}_2\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{Ph})-$; 	— — —	[324] [324]
$-\text{C}=\text{CCOO}$ $\text{Ph} \quad \text{CH}_2-\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	AlCl_3	1,2- $-\text{COCH}_2\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{Ph})-$	70	[324]
ω -Ферроценилвалериановые и другие кислоты	—	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	1,2- $-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	28	[129, 290, 291]
$-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	—	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1,2- $-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	14	[129, 290, 291]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	1,2- $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[293]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{COOH}$	—	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1,2- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[293]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_2Cl_2	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$	1,2- $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	—	[293]
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$	CH_2Cl_2 —	$(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$[\text{Fc}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}]_2\text{O}$ 1,1'- $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}-$	— —	[293] [293]
$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}-o$	—	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ или H_2SO_4		—	[93, 128]

Таблица 5 (продолжение)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
—COC ₆ H ₄ COOMe- <i>o</i>	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅ или H ₂ SO ₄		—	[93, 128]
—COC ₆ H ₄ CH ₂ COOH- <i>o</i>	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,2-—COC ₆ H ₄ CH ₂ CO- <i>o</i> (бенз-1,2-ферроцено-4,5-циклопента-диен-3,6)	—	[149, 150]
—CH ₂ SCH ₂ COCI	CH ₂ Cl ₂	SnCl ₄	1,2-—CH ₂ SCH ₂ CO—	—	[292]
—CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2-—CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ CH ₂ CO—	—	[293]
—CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(Me) ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2-—CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(Me) ₂ CO—	—	[293]
—CHCH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-—CHCH ₂ CO— (CH ₂) ₃ COOH	—	[318]
—(CH ₂) ₅ COOH	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	?—(CH ₂) ₅ CO— H[C ₁₀ H ₈ Fe(CH ₂) ₅ CO] ₃ OH	11	[290, 291]
—CH—CH ₂ —CHCOOH CH ₂ —CH ₂ —	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,2-— CH—CH ₂ —CHCO— CH ₂ —CH ₂ —	73	[118]
—C ₆ H ₄ COOH- <i>o</i>	CH ₂ Cl ₂	(COCl) ₂	1,2-—C ₆ H ₄ CO—	11	[319, 320]
—CH ₂ C ₆ H ₄ COOH- <i>o</i>	—	PCl ₅	1,2-—CH ₂ C ₆ H ₄ CO—	—	[321]
—CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ COOH- <i>o</i>	—	PCl ₃	1,2-—CH ₂ C ₆ H ₄ CO—	—	[322]
	(F ₃ CCO) ₂ O	Al ₂ O ₃	1,2-—CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ CO—	—	[324a]
Дизамещенные ферроцены					
1-Ме-3-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	F ₃ CCOOH	4-Ме-1,2-—CH ₂ CH ₂ CO—; 5-Ме-1,2-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	[230]
1-Ме-1'-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	F ₃ CCOOH	1'-Ме-1,2-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	[230]
	—	(F ₃ CCO) ₂ O	2-Ме-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—; 3-Ме-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	6; 22	[283]
1-Ме-2-CH(Ph)CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	2-Ме-1,1'-—CH(Ph)CH ₂ CO—	80	[325]
1-Ме-2-(CH ₂) ₃ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Ме-2,3-—(CH ₂) ₃ CO—	57	[230—232]
1-Ме-3-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Ме-2,3-—CO(CH ₂) ₃ —	51;	[231, 232]

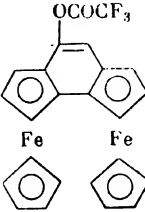
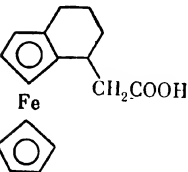
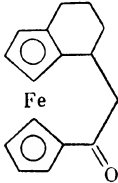
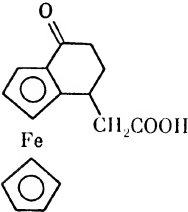
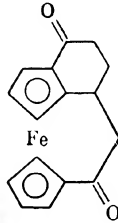
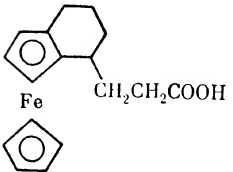
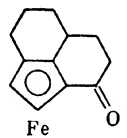
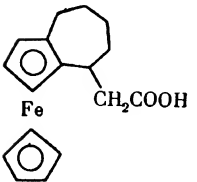
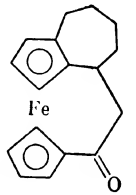
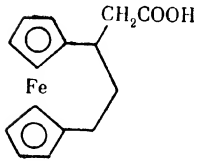
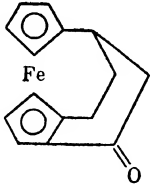
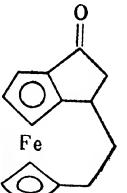
1-Me-1'-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Me-3,4-(CH ₂) ₃ CO—	31	—
1-Me-2-CH(Ph)(CH ₂) ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Me-1',2'-(CH ₂) ₃ CO—	—	[231, 232]
1-Et-2-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	3-Me-1,2-CH(Ph)(CH ₂) ₂ CO—	10	[325]
1-Et-3-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Et-2,3-(CH ₂) ₃ CO—	—	[326]
1-Et-1'-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-Et-2,3-CO(CH ₂) ₃ —;	—	[326]
			1-Et-3,4-(CH ₂) ₃ CO—	—	
			1-Et-1',2'-(CH ₂) ₃ CO—	—	[326]
1-Fc-2-CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O		—	[326a]
1-COCl-1'-COFc	CHCl ₃	AlCl ₃	1,1'—COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CO—	30	[109, 256]
1-CH ₂ Fc-1'-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-CH ₂ Fc-1',2'-(CH ₂) ₃ CO—	—	[256]
	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1-CH ₂ Fc-1',2'-(CH ₂) ₃ CO—	—	[256]
1-COFc-1'-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1-COFc-1',2'-(CH ₂) ₃ CO—	3	[256]
	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O		95	[309]
	—	(F ₃ CCO) ₂ O		79	[317]

Таблица 5 (продолжение)

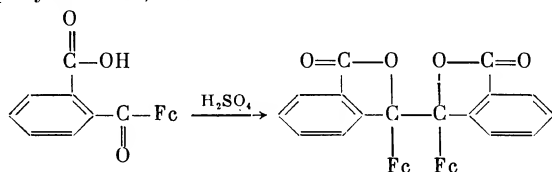
Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	 <i>эндо</i> <i>экзо</i>	36 48	[309]
	—	(F ₃ CCO) ₂ O		—	[318]
	—	(F ₃ CCO) ₂ O	 	— —	[327]

	—	$(F_3CCO)_2O$		—	[327]
	—	$(F_3CCO)_2O$		—	[318]
1,2-(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	CH ₂ Cl ₂	$(F_3CCO)_2O$	2-CH ₂ CH ₂ COOH-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	[328]
1,3-(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	—	$(F_3CCO)_2O$	3-CH ₂ CH ₂ COOH-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	[208]
1,1'-(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	—	$(F_3CCO)_2O$	1-CH ₂ CH ₂ COOH-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	[206, 208, 215,
			3-CH ₂ CH ₂ COOH-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	—	382, 329]
1,?- (CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	—	$(F_3CCO)_2O$?-CH ₂ CH ₂ COOH-1,1'-—CH ₂ CH ₂ CO—	80	[206]
1,1'-(CH ₂ CH ₂ COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	1,1',3,3'-(-CH ₂ CH ₂ CO—) ₂ ;	33;	[206, 215, 270]
			1,2,1',2'-(-CH ₂ CH ₂ CO) ₂ (?);	2;	
			1,2,1',5'-(-CH ₂ CH ₂ CO—) ₂ (?);	2;	
			1,2,1',4-(-CH ₂ CH ₂ CO—) ₂	1	
1,1'-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,2,1',2'-(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—) ₂ ;	46	[147]
	CCl ₄	$(F_3CCO)_2O$	1,2,1',5'-(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—) ₂	—	
			1,2,1',2'-(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—) ₂ ;	47	[291]
			1,2,1',5'-(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—) ₂	—	
1,1 -(COC ₆ H ₄ COOH-o) ₂	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅ или TiCl ₄	1,1'-[1,2-COC ₆ H ₄ CO-o] ₂	—	[149a]
Три- и полизамещенные ферроцены. Производные ферроценофанов.					
1,1'-(Et) ₂ -3-(CH ₂) ₂ COOH	CCl ₄	$(F_3CCO)_2O$	1,1'-(Et) ₂ -3,3'-—CH ₂ CH ₂ CO—	44	[206]
1,1'-(Et) ₂ -3-(CH ₂) ₃ COOH	—	H ₃ PO ₄ · P ₂ O ₅	1,1'-(Et) ₂ -2,3-—(CH ₂) ₃ CO—;	—	[205, 274]
			1,1'-(Et) ₂ -3,4-—(CH ₂) ₃ CO—	—	

Таблица 5 (окончание)

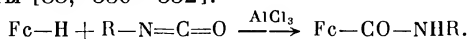
Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
1,1'-(Et) ₂ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(Et) ₂ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—3',3'-CH ₂ CH ₂ COOH	30	[212]
1,1'-(CH ₂) ₃ -2-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -2,2'-(CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1'-(CH ₂) ₃ -2,3-CH ₂ CH ₂ CO—	19; 5	[282, 328]
1,1'-(CH ₂) ₃ -3-CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—	71	[206, 208, 215, 282]
1,1'-(CH ₂) ₃ -3'-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -2,2'-(CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1'-(CH ₂) ₃ -2,3-CH ₂ CH ₂ CO—	1; —	[282, 283, 329]
1,1'-(CH ₂) ₃ -2-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -2,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—	43	
1,1'-(CH ₂) ₃ -3-(CH ₂) ₃ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -2,3-(CH ₂) ₃ CO—	74	[213, 279]
			1,1'-(CH ₂) ₃ -2,3-(CH ₂) ₃ CO—; 1,1'-(CH ₂) ₃ -3,4-(CH ₂) ₃ CO—	32; 45	[213, 279]
1,1-(CH ₂) ₄ -2-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₄ -2,2'-(CH ₂ CH ₂ CO—	61	[284]
1,1'-(CH ₂) ₄ -3-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₄ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—	96	[215, 284]
1,1'-(CH ₂) ₅ -2-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₅ -2,2'-(CH ₂ CH ₂ CO—	77	[284]
1,1'-(CH ₂) ₅ -3-CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ Cl ₂	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₅ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—	58	[284]
1,1'-(CH ₂) ₃ -3,4'-(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(CH ₂) ₃ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—4'-CH ₂ CH ₂ COOH	71	[282]
1,1'-(Et) ₂ -3,3'(?)-(CH ₂) ₃ -4'(?)-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1'-(Et) ₂ -3,3'(?)-(CH ₂) ₃ -3,3'(?)-CH ₂ CH ₂ CO—	50	[212]
1,1',2,2'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -3-CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',2,2'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1',2,2'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -3,4-CH ₂ CH ₂ CO—	9; 19	[282]
1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2-CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2-CH ₂ CH ₂ COCF ₃	—	[282]
1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -4-CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -4,4'-(CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -4,5-CH ₂ CH ₂ CO—	30; 37	[282]
1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2'-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2'-CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2'-CH ₂ CH ₂ CO—	58; 13	[212]
1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2'-CH ₂ CH ₂ COOH	—	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -2',2'-(CH ₂ CH ₂ CO—; 1,1',3,3'-[—(CH ₂) ₃ —] ₂ -4,4'-(CH ₂ CH ₂ CO—	—	[270]
1,1',2,2',4,4'-[—(CH ₂) ₃ —] ₃ -3-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',2,2',4,4'-[—(CH ₂) ₃ —] ₃ -3,3'-(CH ₂ CH ₂ CO—	7	[212, 270]
1,1',3,3',4,5-[—(CH ₂) ₃ —] ₃ -4'-CH ₂ CH ₂ COOH	CCl ₄	(F ₃ CCO) ₂ O	1,1',3,3',4,5-[—(CH ₂) ₃ —] ₃ -4'5'-(CH ₂ CH ₂ CO—	—	[214]

o-Карбоксибензоилферроцен в условиях ацилирования превращается в 3,3-диферроценил-3,3-дифталид, ферроценовый аналог антрахинона не образуется [93, 323].

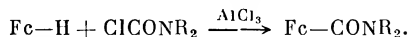


Д. РЕАКЦИИ, РОДСТВЕННЫЕ АЦИЛИРОВАНИЮ

Ферроцен реагирует в присутствии хлористого алюминия с алкил- и арилизацианатами, давая *N*-замещенные амиды ферроценкарбоновой кислоты [88, 330—332]:

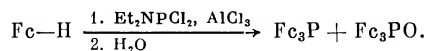


При взаимодействии ферроцена и хлорангидрида карбаминовой [122, 123, 246, 333] или дифенилкарбаминовой [246, 334] кислот в присутствии хлористого алюминия получены с хорошими выходами амид и *N,N*-дифениламид ферроценкарбоновой кислоты:



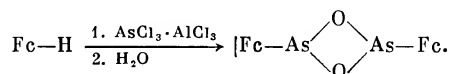
бис-(*N,N*-Дифениламид) 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты получается таким способом с низким выходом (8%) [246]. Нитрил ферроценкарбоновой кислоты образуется при действии BrCN на ферроцен в присутствии AlCl_3 [7]. Описана реакция ферроцена с RSCl [188, 189]. Взаимодействием ферроцена и CO_2 в присутствии AlCl_3 при атмосферном давлении получена FcCOOH с высоким выходом [334a].

С помощью реакции Фриделя—Крафтса синтезированы производные ферроцена, содержащие фосфор, мышьяк, кремний, бор. Взаимодействие ферроцена и треххлористого фосфора в присутствии хлористого алюминия приводит к смеси три-, ди- и моноферроценильных соединений фосфора [335—337]. Реакция ферроцена [337] и его производных (*o*-карбометоксибензил-, фенил- и *трет*-бутилферроцена [338]) с PCl_3 в среде хлористого метилена дает с высоким выходом окись триферроценилфосфина и окиси замещенных триферроценилфосфинов. Предложен [339—341] синтез триферроценилфосфина и окиси триферроценилфосфина действием на ферроцен *N,N*-диэтилфосфорамидодихлорида.



При взаимодействии ферроцена с *N,N*-диалкил- и *N,N*-диарилфосфорамидохлоридами в присутствии AlCl_3 получены Fc_2PNR_2 и $\text{Fc}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2$ наряду с другими ферроценильными производными фосфора [339—341]. Фенилдихлорфосфин, дифенилхлорфосфин и диферроценилхлорфосфин также реагируют с ферроценом в условиях реакции Фриделя—Крафтса, давая с хорошими выходами соответствующие ферроценилфенильные соединения фосфора [341, 342, 342a].

При взаимодействии ферроцена и треххлористого мышьяка в присутствии AlCl_3 замещается на ферроценил только один атом хлора, после гидролиза образуется арсенозоферроцен [343]:



Фенилдихлорарсин и дифенилхлорарсин с ферроценом в присутствии хлористого алюминия не дают производных мышьяка. В реакции с арилар-

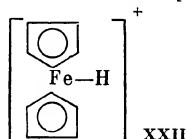
сингалогенидами ферроцен неожиданно обнаруживает более низкую реакционную способность, чем бензол. Предполагают, что это обусловлено пространственными затруднениями атаки по атому железа объемистым электрофилом, содержащим арил и мышьяк [343]. Осуществлено прямое силилирование и гермилрование ферроцена в условиях реакции Фриделя—Крафтса [344, 345].

Описаны реакции ферроцена с галогенидами бора в присутствии хлористого алюминия [225, 346—348]. При действии PhBCl_2 на ферроцен в присутствии ZnCl_2 образуются полимеры, содержащие бор и ферроценильные группы [349].

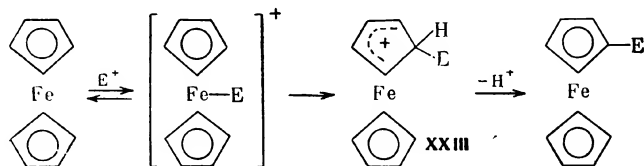
Ферроцениларилсульфоны не удается получить по реакции Фриделя—Крафтса [350, 351].

Е. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА В ФЕРРОЦЕНЕ

В молекуле ферроцена имеется два типа нуклеофильных центров — атомы углерода и атом железа. В настоящее время не установлено, какой из этих нуклеофильных центров является местом первоначальной атаки при электрофильном замещении. Обсуждение этой проблемы началось с открытия протонирования ферроцена и рутеноцена в сильноокислых средах с образованием комплекса XXII [2, 352], в котором протон связан с металлом.

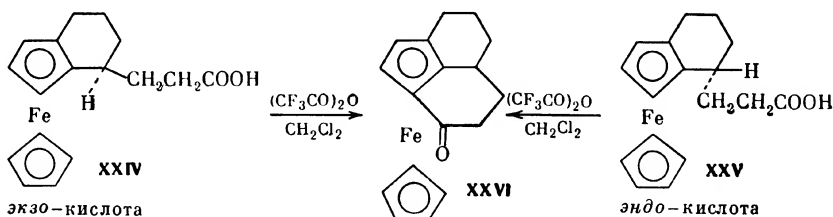


Высказано предположение, что при электрофильном замещении в металлоценах существенную роль играет атом металла. Эта идея легла в основу представлений о механизме электрофильного замещения в металлоценах [22, 125], согласно которым первая стадия электрофильного замещения в ферроцене представляет собой быстрое обратимое присоединение электрофила к атому металла. На второй, медленной стадии происходит перемещение



электрофила в кольцо, приводящее к *эндо*-циклическому σ -комплексу XXIII, которому авторы приписывают структуру, аналогичную структуре σ -комплексов бензольного ряда. На третьей стадии быстро отщепляется протон и образуется замещенный ферроцен.

Существенной особенностью предложенного механизма является подход электрофила к пятичленному кольцу со стороны атома железа. Исследование [309] внутримолекулярного ацилирования эпимерной пары кислот XXIV и XXV, в которых из-за их пространственного строения затруднены в первом случае *эндо*-, а во втором — *экзо*-циклическая электрофильная атака, показало, что обе кислоты под действием ангидрида трифторуксусной кислоты циклизуются в гомоциклический кетон (XXVI), причем скорость циклизации *экзо*-кислоты несколько больше, чем скорость циклизации *эндо*-кислоты. На основании этих результатов нельзя сделать заключение о роли атома железа при ацилировании ферроцена [353]. Возможно, что σ -комплекс образуется при прямой атаке электрофилом пятичленного кольца с внешней или



внутренней стороны по отношению к атому металла в зависимости от активности электрофила [354].

О механизме изотопного обмена водорода в ферроценах см. в разделе V данной главы.

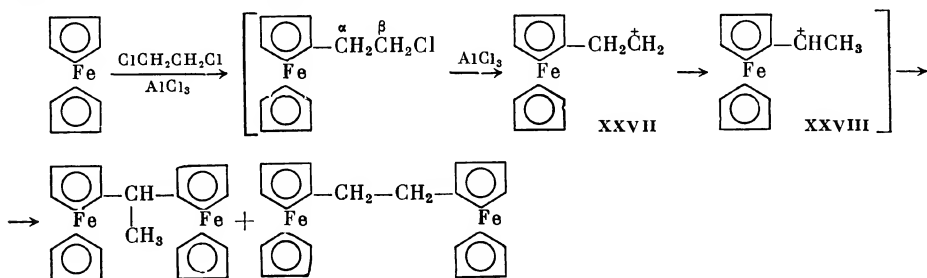
II. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование ферроцена в условиях реакции Фриделя—Крафтса приводит к смеси моно- и полиалкилферроценов. При этом вторая и третья алкильные группы вступают главным образом в уже замещенное пятичленное кольцо. Как алкилирующие средства используются галогеналкилы, олефины, спирты и карбениевые соли. В качестве катализатора берется обычно AlCl_3 , но иногда применяются BF_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ [354—357] и другие [76, 198, 354, 358, 359]. Осуществлена реакция электрохимического алкилирования ферроцена (см. гл. 4, раздел II.Ж).

Наряду с алкилированием в присутствии AlCl_3 происходит окисление ферроцена до ферроения, что значительно снижает выход алкилферроценов. Добавление в реакционную смесь восстановителя (LiAlH_4) повышает выход алкилферроценов в 2—3 раза [360—364].

Алкилирование ферроцена имеет небольшое препаративное значение (главным образом для соединений с сильно разветвленными радикалами), так как образующиеся смеси алкилферроценов трудно разделимы. Кроме того, упомянутое выше окисление ферроцена — не единственная побочная реакция; алкилирование сопровождается также и другими побочными процессами. Среди них не только обычная для реакции Фриделя—Крафтса изомеризация радикалов, но и разрушение ферроценового ядра и обмен между цикlopентадиенильными кольцами разной степени замещения.

Изомерные алкилферроцены из продуктов реакции алкилирования не выделены [365], однако вряд ли можно сомневаться в том, что они образуются. Изомеризация отмечена при взаимодействии ферроцена и 1,2-дихлорэтана: в качестве основного продукта получается 1,1-диферроценилэтан, а 1,2-диферроценилэтан присутствует в незначительном количестве [120, 257].



Вероятно, первоначально образующийся β -ферроценилэтильный катион (XXVII) изомеризуется в устойчивый α -ферроценилэтильный катион (XXVIII).

При длительном нагревании ферроцена с хлористым алюминием в гептане [366], бензоле⁵, дихлорэтано [367—371] или в хлористом метиле [370,

⁵ О взаимодействии ферроцена и бензола в присутствии AlCl_3 см. в гл. 5.

371] происходит частичное разрушение ферроценового ядра и получается смесь веществ, из которой выделены соединения с двумя ферро-пентильными и двумя или одной циклопентановыми группами [373, 374]. Промежуточным продуктом при этом, по-видимому, является циклопентенил-ферроцен, который затем под действием хлористого алюминия димеризуется или претерпевает внутримолекулярное алкилирование [286, 349, 369—371, 375].

При нагревании с хлористым алюминием моноалкилферроценов или эквимольной смеси 1,1'-диалкилферроцена и ферроцена образуется одна и та же равновесная смесь всех трех соединений [271, 273].

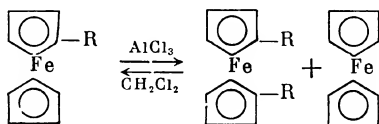


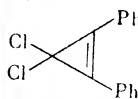


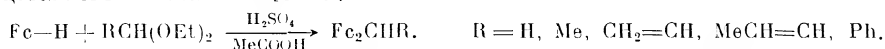
Таблица 6. Реагенты, используемые для алкилирования ферроцена

Алкилирующий реагент	Литература	Алкилирующий реагент	Литература
Галогенидные соединения		Спирты	
MeCl	[364, 383]	FcCH_2OH	[198]
CH_2Cl_2	[371, 372]	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$	[397]
CCl_4	[372]	Олефины	
MeBr	[384]	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	[383, 384]
EtBr	[180, 361—363, 365, 383]	$\text{MeCH}=\text{CH}_2$	[384]
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	[120, 257, 365—367, 369—371]	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$	[356, 384, 387, 391—393]
$i\text{-PrCl}$	[180, 383, 385]	$i\text{-PrCH}=\text{CH}_2$	[356, 392]
$n\text{-BuCl}$	[365]	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe}$	[391, 393]
$t\text{-BuCl}$	[76, 354, 361, 382, 385—387]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	[393]
EtMe_2CCl	[387]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$	[393]
$i\text{-PrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	[76]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CMe}=\text{CH}_2$	[393]
$t\text{-BuCH}_2\text{CMe}_2\text{Cl}$	[386]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	[393]
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	[20]	$\text{EtMeC}=\text{CMeEt}$	[393]
$(\text{—CH}_2\text{CHCl—})_n$	[388]	$i\text{-PrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	[356, 357, 392]
PhCH_2Cl	[180, 365]	$t\text{-BuCH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$	[357]
Ph_3CCl	[355]	$i\text{-Pr}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	[356, 357]
MeOCH_2Cl	[388a]		[357, 393]
MeCOCH_2Cl	[238]		[394]
$\text{MeOCOCH}_2\text{Cl}$	[388b]		
$\text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	[389]		
$\text{ClCCO}_3(\text{CO})_2$	[390]		
Спирты			
$t\text{-BuOH}$	[379]	$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	[358, 359]
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	[20]	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$	[355]
$t\text{-BuCH}_2\text{OH}$	[20]	$\text{CH}_2=\text{CHOBu-}n$	[359]
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	[20]	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	[359]
PhMe_2CON	[379]	$\text{CH}_2=\text{CHCOOMe}$	[359]
Ph_2CHOH	[379]	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	[359, 389]
Ph_3CON	[379, 396]	$\text{ClCH}=\text{CHCOR}$	[395]
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	[397]		

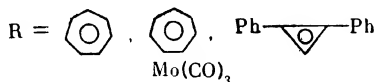
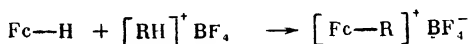
Гомоаннулярные изомеры, так же как и алкилферроцены с изомеризованной алкильной группой, при этом не обнаружены. Следовательно, происходит обмен цикlopentadiенильных колец, а не переалкилирование.

Устойчивые карбениевые соли алкилируют ферроцен. При взаимодействии ферроценил- и алкилферроценил(диметил)карбениевых ионов с ферроценом (см. гл. 12) образуются замещенные диферроценилметаны [376], с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ получается моно- и 1,1'-дитритилферроцен [377]. Взаимодействие карбениевой соли $(\text{F}_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}^+(\text{Fc})\text{CF}_3\text{COO}^-$ и ферроцена дает производное диферроценилметана $\text{Fc}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCF}_3)_2$ [377a].

Замещенные диферроценилметаны получены также реакцией ферроцена с ацетальми и кетальми [377b].



Борфторид тропилия, его π -комплекс с карбонилем молибдена и борфторид дифенилпропенилия превращаются под действием ферроцена в соответствующие ферроценильные производные [378, 379].



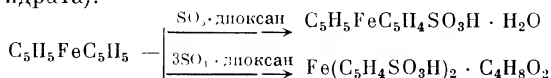
Описаны реакции ферроцена с катионным комплексом железа $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$ [380], с солями пирилия [380a] и с 1,6-диоксаспиро[4,4]нонаном [377a].

Алкилирование ферроцена осуществлено галогенидными соединениями ⁶, олефинами и спиртами (табл. 6).

III. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Первоначальные попытки сульфировать ферроцен серной кислотой не дали положительных результатов, так как при растворении в концентрированной серной кислоте ферроцен окисляется в катион ферроценения и получить ферроценсульфокислоту не удается. Позднее было найдено, что ферроцен с высокими выходами сульфруется комплексно-связанным серным ангидридом, серной или хлорсульфоновой кислотой в уксусном ангидриде [42, 350, 398].

Ферроцен сульфруется пиридинсульфотриоксидом, подобно пятичленным гетероциклам. Реакция проводится в дихлорэтane. В зависимости от времени нагревания получается моно- или 1,1'-ферроцендисульфокислота. Сульфирование диоксансульфотриоксидом начинается при охлаждении и заканчивается при комнатной температуре. При эквимолярном соотношении реагентов получается ферроценмоносульфокислота (выделена в виде кристаллогидрата).



Если взять диоксансульфотриоксид и ферроцен в соотношении 3 : 1, то получается 1,1'-ферроцендисульфокислота (выделяется в виде комплекса с диоксаном) [398].

При сульфировании серной [42] или хлорсульфоновой кислотой [350] в уксусном ангидриде также в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции получается моно- или 1,1'-ферроцендисульфокислота.

⁶ Алкилирование ферроцена галогеналкилами запатентовано [381, 382].

Ферроценсульфокислоты в отличие от арилсульфокислот менее гигроскопичны и легче выделяются в свободном виде.

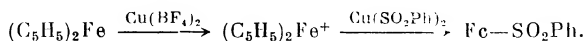
Ферроценмоносulьфокислота [42]. К раствору 58 г (0,312 моля) ферроцена в 250 мл сухого дихлорэтана при температуре 0—5 °С постепенно добавляют суспензию 55 г (0,327 моля) диоксансульфотриоксида в 200 мл дихлорэтана. Смесь оставляют на 30 мин. при 0—15 °С и на 1,5 часа при комнатной температуре, затем обрабатывают холодной водой. Из дихлорэтанового раствора выделяют 31,5 г (54%) непрореагировавшего ферроцена. Водный раствор упаривают на водяной бане почти досуха. Полученный твердый остаток, представляющий собой ферроценмоносulьфокислоту, промывают 40 мл конц. HCl. Выход — 13,5 г (62%, считая на вступивший в реакцию ферроцен).

Ферроценмоносulьфокислота мало растворима в эфире, бензоле, ацетоне, диоксане, несколько лучше в метиловом и этиловом спиртах, довольно слабо растворяется в холодной воде. Твердая сульфокислота содержит 2 молекулы кристаллизационной воды, как показывает элементный анализ и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием; при нагревании выше 200 °С разлагается. Т. пл. 117—118 °С (в запаянном капилляре).

1,1'-Ферроцендисulьфокислота [42]. а) *Сульфирование ферроцена диоксансульфотриоксидом*. К суспензии 10,7 г (0,0575 моля) ферроцена в 10 мл дихлорэтана прибавляют суспензию 29 г (0,172 моля) диоксансульфотриоксида в 50 мл дихлорэтана при температуре $-20 \div +30^\circ \text{C}$. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшую в осадок чистую ферроцендисulьфокислоту отфильтровывают, промывают диоксаном и дихлорэтаном, высушивают в вакуум-экзикаторе в течение суток. Высушенная ферроцендисulьфокислота содержит одну молекулу кристаллизационного диоксана. Выход — 21,1 г (85%). При стоянии в вакуум-экзикаторе ферроцендисulьфокислота легко теряет молекулу кристаллизационного диоксана, превращаясь в безводную дисulьфокислоту.

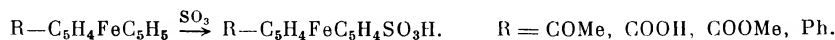
б) *Сульфирование ферроцена серной кислотой в уксусном ангидриде*. К раствору 9,3 г (0,05 моля) ферроцена в 150 мл уксусного ангидрида добавляют постепенно 10 мл (0,188 моля) конц. H_2SO_4 при охлаждении до $0 \div +5^\circ \text{C}$. Смесь оставляют на 12 час. при 0 °С. Выпавшую ферроцендисulьфокислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством уксусного ангидрида, затем тщательно промывают бензолом. Выход — 10,8 г (51%). Т. пл. 80—90 °С, перекристаллизовать не удастся. Ферроцендисulьфокислота содержит 4 молекулы кристаллизационной воды, как показывает элементный анализ и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием. Более чистая ферроцендисulьфокислота получается, если описанный выше продукт длительно экстрагировать бензолом в приборе Сокслета. После частичной отгонки бензола выпадают золотисто-желтые кристаллы 1,1'-ферроцендисulьфокислоты, также содержащие 4 молекулы воды. Т. пл. 123—125 °С (в запаянном капилляре).

Осуществлена замена водорода в ферроцене на SO_2Ph -группу при действии сульфоната меди [399]. Ферроцен сначала окисляется до ферроценния борфторидом меди.



При взаимодействии ферроцена и *n*-тиотолилмеди образуется с небольшим выходом *n*-толилферроценилсульфид, $\text{Fc}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me}-p$, [399].

Исследовано сульфирование производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями. Сульфирование ацетилферроцена [184], ферроценкарбоновой кислоты [400], ее метилового эфира [401] и фенилферроцена [28] происходит преимущественно в свободное пятичленное кольцо:



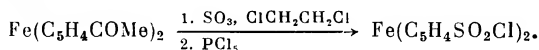
При сульфировании триферроценилфосфиноксида также замещается водород в свободных пятичленных кольцах [402]. При сульфировании этилферроцена получена смесь изомерных гомо- и гетероаннуляриных сульфокислот [403].

Из дизамещенных ферроценов просульфирован 1,1'-ди(карбометокси)-ферроцен серным ангидридом в дихлорэтана [184].



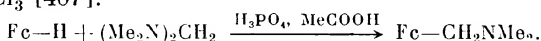
1,1'-Диацилферроцены и 1,1'-ферроцендисulьфокислота (и ее дихлорангидрид) не сульфуются. В 1,1'-диацетилферроцене при действии рас-

творя серного ангидрида в дихлорэтано ацетильные группы заменяются на сульфогруппы [184].



IV. ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ

Ферроцен реагирует с формальдегидом и диалкиламинами, подобно фенолам. Диметиламинометилирование ферроцена протекает при нагревании ферроцена с формальдегидом и диметиламином или N,N,N',N'-тетраметилдiamiнометаном в уксусной кислоте [404, 405]. Выход N,N-диметиламинометилферроцена значительно повышается в присутствии H_3PO_4 [350]⁷ или AlCl_3 [407].



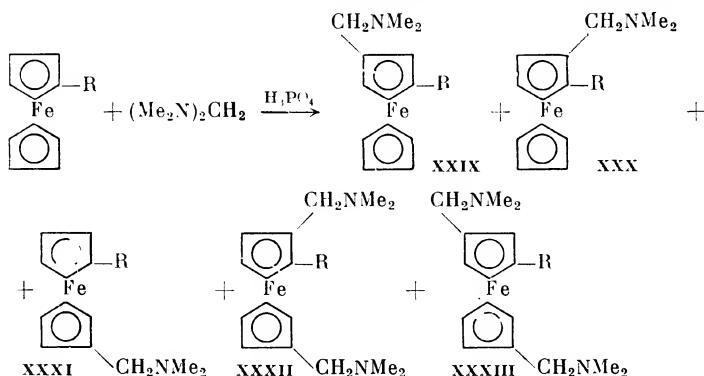
В качестве аминсоставляющей использованы, кроме диметиламина, пиперидин [350] и диэтиламин [408]. При продолжительном нагревании наряду с моно- образуется 1,1'-бис-(N,N-диметиламинометил)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ [377].

α -Ферроценалкиламины, $\text{FcC}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{NR}^3\text{R}^4$, с различными радикалами получены взаимодействием ферроцена и альдегидов (уксусного, изомасляного, циклогексилальдегида и пр.) или кетонов (ацетона, ацетофенона, циклогексанона и др.) с аммиаком и аминами (метил-, диметил-, изопропиламинами, анилином и др.) в среде уксусной и трихлоруксусной кислот в присутствии фторсульфоновой кислоты [407a].



Подметилат диметиламинометилферроцена имеет разнообразное синтетическое применение. Это обусловлено как его высокой реакционной способностью, так и отсутствием других доступных производных ферроцена, позволяющих осуществить ферроценилметилирование. Обзор литературы по синтетическому использованию солей триалкилферроценилметиламмония дан в гл. 12.

Диалкиламинометилирование производных ферроцена изучено преимущественно на примере алкил- и диалкилферроценов [28, 204, 230, 231, 408—416]. При диметиламинометилировании метил- [204, 231, 410, 412—414] и этилферроцена [409] получается смесь изомерных моно- (XXXI—XXXI) и ди(N,N-диметиламинометил)алкилферроценов (XXXII, XXXIII):



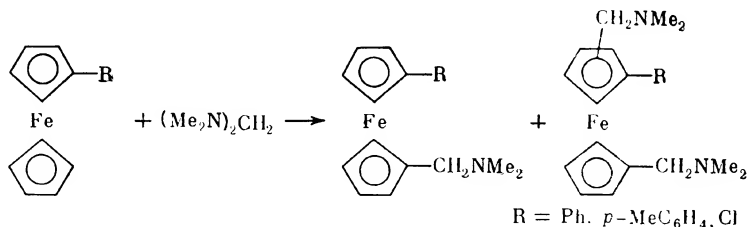
Выход диаминов XXXII и XXXIII составляет 7—15%. Ферроцен в тех же условиях дает лишь моно(диметиламинометил)ферроцен. Моноаминометилированные алкилферроцены получают с выходом 70—80%. Гомоаннулярных

⁷ Методика диметиламинометилирования ферроцена приведена в работе [406].

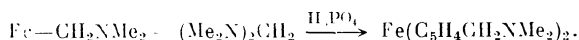
изомеров (XXIX, XXX) образуется в 3—4 раза больше, чем гетероаннулярного (XXXI), а 1,3-изомера (XXIX) — в 2—3 раза больше, чем 1,2-изомера (XXX). Следовательно, аминотетилирование происходит преимущественно в положение 3. Заключение о структуре сделано на основании адсорбционной способности, ИК- и ПМР-спектров [231, 409, 410, 412] и в некоторых случаях подтверждено химическими методами [231, 412].

Метилтио- и метоксиферроцен аминотетилируются, подобно алкилферроценам, преимущественно в замещенное кольцо, но 1,2-изомера образуется больше, чем 1,3-изомера [225, 417]. При диметиламинотетилировании 1,1'-диметокси- и 1,1'-бис-(метилтио)ферроцена замещение в положение 2 также преобладает [225, 261, 417].

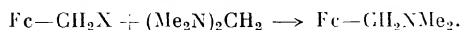
Производные ферроцена со слабыми электрооакцепторными заместителями аминотетилируются преимущественно в свободное пятичленное кольцо [411, 418].



Соотношение гетеро- и гомоаннулярных изомеров — примерно 5 : 1. Выделен 1,2-галоген(диметиламинометил)ферроцен [418]. В случае фенилферроцена выделены два гомоаннулярных изомера [411]. При продолжительном нагревании (N,N-диметиламинометил)ферроцена с тетраметилдiamiнометаном в присутствии фосфорной кислоты получается 1,1'-ди-(N,N-диметиламинометил)ферроцен (выход 23%) [377]:



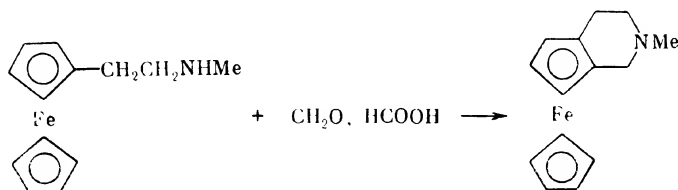
При диметиламинометилировании производных ферроценилметила происходит замещение у углеродного атома боковой цепи и образование диметиламинометилферроцена с выходами 60—90% [415, 416, 418].



Ацетил- и пропионилферроцен в условиях реакции Манниха аминотетилируются в боковую цепь, давая β-диалкиламиноэтил- и β-диалкиламинопропил(ферроценил)кетоны [52, 420].

При аминотетилировании в присутствии AlCl₃ полиметиленилферроценилена получается продукт, содержащий две группы CH₂NMe₂ на каждое ферроценовое ядро [421].

По типу внутримолекулярного аминотетилирования происходит, вероятно, образование N-метилтетрагидропиридоферроцена при действии формальдегида и муравьиной кислоты на β-ферроценилэтил- или на метил(β-ферроценилэтил)амин [422—424].



V. РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

Дейтерирование ферроцена осуществлено как в кислой, так и в щелочной среде [351, 425—429]. Реакция изотопного обмена водорода с кислотами удобна как модельная для изучения закономерностей электрофильного замещения водорода в ферроцене и его производных, а также в других ароматических системах [429a].

Ферроцен быстро обменивает часть атомов водорода на дейтерий при растворении в дейтерированных кислотах (трифторуксусной, уксусной, серной, фосфорной, соляной) [425, 426]. Очень быстрое дейтерирование Sr-колец ферроцена происходит при взаимодействии ферроцена и DCl в присутствии $AlCl_3$ [430].

Описан [430a] изотопный обмен водорода в ферроцене при реакции с D_2O в присутствии гетерогенных (Pt) и гомогенных катализаторов (K_2PtCl_4) в условиях, сходных с условиями каталитического изотопного обмена водорода в ароматических углеводородах.

Константа скорости водородного обмена ферроцена в бензольном растворе дейтеротрифторуксусной кислоты (соотношение ферроцена, дейтеротрифторуксусной кислоты и бензола равно 1 : 3 : 20) при 25 °C равна $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Водород бензола в этих условиях не обменивается. Константа скорости водородного обмена толуола в тех же условиях равна $3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$, т. е. скорость водородного обмена у ферроцена более чем на три порядка выше, чем у толуола [425, 426, 431].

Реакцией изотопного обмена водорода был получен дейтероферроцен с содержанием дейтерия 80%. Реакция проводилась при нагревании ферроцена с $Ca(OD)_2$ в вакуумированной системе при 320 °C [431a]. Сполна дейтерированный ферроцен приготовлен взаимодействием C_5D_5Na и $FeCl_2$ (содержание дейтерия 98%) [431b]. Определение степени дейтерирования можно проводить масс-спектрометрическим методом [431b]. При интерпретации масс-спектров следует учитывать, что при совместном испарении ферроцена и различных органических и неорганических соединений протекают вторичные процессы образования протопированных (гидрированных) молекулярных и фрагментарных ионов и обмена атомами водорода [431b].

Показано, что ферроцен, меченный дейтерием или тритием, вступает в изотопный обмен в жидком аммиаке в присутствии амида калия. Скорость обмена в 25—30 раз больше, чем у бензола [427]. Изотопный обмен водорода в ферроцене облегчается, если ферроцен связан в комплекс, например, с хиноном [432].

Реакция изотопного обмена водорода в кислых средах была исследована для большого числа моно- и дизамещенных ферроценов с разнообразными по характеру влияния заместителями (Me, Et, *t*-Bu, Ph, CH_2Ph , OMe, OPh, COOMe, COMe, Cl, SMe, PPh₂, POFC₂, SO_2Ph) [402, 425, 426, 433—440].

Уникальная реакция дейтерообмена протекает при кипячении производных ферроцена с электрооакцепторными заместителями ($C_5H_5FeC_5H_4X$, $X=CN$, COMe, COPh, CHO, SO_2NMe_2) в водном пиридине (9% D_2O). Дейтерий входит только в замещенное циклопентадиенильное кольцо, при этом распределение дейтерия во фрагменте C_5H_4X не статистическое, имеются молекулы, содержащие 4 атома дейтерия и не содержащие его совсем, но почти нет молекул с атомами дейтерия в количестве 1—3. В диацилферроценах ($RCOC_5H_4$)₂Fe, где R=Me или Ph, дейтерий входит в оба кольца. Предполагается, что первая, определяющая скорость реакции стадия — обратимое образование интермедиата $\eta^5-C_5H_5Fe(Py)_2(\eta^1-C_5H_4X)$, в котором замещенное кольцо связано с атомом железа σ -связью. Дейтерий входит на второй, быстрой стадии реакции. Последовательные 1,2-сдвиги приводят к обмену всех четырех протонов C_5H_4X [440a].

В комплексе $\pi-C_6H_6Cr(CO)_2PPh_2Fc$ атомы водорода $\pi-C_6H_6$ - и Sr-колец вступают в реакцию изотопного обмена в кислых средах почти с одинаковой

скоростью. Водороды Ср-колец в этом комплексе обмениваются почти на 3 порядка быстрее, чем водороды в некоординированном PPh_2Fc . Такое различие в скоростях реакций, вероятно, обусловлено тем, что некоординированный PPh_2Fc образует в условиях реакции фосфониевую соль, что затрудняет кислотный обмен водорода в этой системе, тогда как координированный PPh_2Fc неспособен протонироваться [440б].

Электроноакцепторные заместители резко уменьшают скорость изотопного обмена водородов ферроценила в кислых средах [402, 425, 426, 435]. В ацетилферроцене, например, скорость обмена водородов Ср-колец снижается на 3 порядка по сравнению с ферроценом [425, 426]. Влияние электронодонорных заместителей на скорость дейтерирования в ферроценовом ряду значительно меньше, чем в бензольном. Так, отношение скоростей дейтерирования метилферроцена и ферроцена равно 11 : 1 [435], а толуола и бензола — 155 : 1 [441].

Особенно велико различие во влиянии метоксигруппы: в метоксиферроцене водородный обмен протекает в 6,7 раза быстрее, чем в ферроцене [435], а в анизоле — в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в бензоле [442]. Влияние метоксигруппы на скорость дейтерирования в ферроценовом ряду сравнимо с аналогичным влиянием алкильных групп. Этот факт позволяет предположить, что эффект сопряжения метоксигруппы с ферроценильным ядром хотя и значительно меньше соответствующего эффекта в бензольном ряду, но все же превышает отрицательный индуктивный эффект этого заместителя.

Фенильная группа как заместитель в ферроценовом ядре в реакции изотопного обмена водорода, так же как и при ацилировании (см. выше), оказывает электроноакцепторное влияние [434, 435, 437]. Влияние атома хлора на скорость изотопного обмена водородов как в ферроценовом, так и в бензольном ядре примерно одинаково [435, 443].

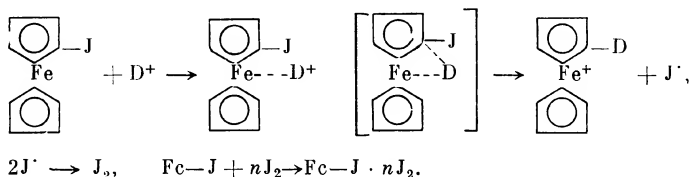
Корреляционный анализ кинетических данных показывает [434, 435], что имеется линейная зависимость логарифмов относительных суммарных скоростей водородного обмена в производных ферроцена от констант заместителей σ_p° , отражающих индуктивное влияние заместителя (коэффициент корреляции 0,991). Гетероаннулярно дизамещенные ферроцены хорошо укладываются на ту же прямую, если для них берутся удвоенные значения σ_p° , т. е. в пределах точности эксперимента соблюдается аддитивность влияния заместителей. Аналогичная корреляция найдена и для констант равновесия окисления—восстановления ферроценов по атому железа (см. гл. 4).

Все изложенное выше относилось к суммарным скоростям изотопного обмена водорода в производных ферроцена. При изучении водородного обмена в карбометокси- и фенилсульфонилферроценах найдено [439], что в этих соединениях, так же как в алкил-, арил-, метокси- и хлорферроценах [434, 437, 438], не наблюдается резких различий в скорости обмена водорода в неравноценных положениях ферроценильной группы, хотя общая скорость реакции при введении COOMe - и PhSO_2 -групп снижается очень резко (на 3—4 порядка). Относительная реакционная способность 3,4-, 2,5- и 1'-положений в FcCOOMe составляет соответственно 1,0; 1,8 и 4,0 и близка к относительной реакционной способности этих положений в реакции ацилирования FcCOOMe [217а].

Дейтерированные в положениях 2 и 5 ферроцены $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_2\text{D}_2\text{R}$, где $\text{R}=\text{Me}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CPh}_2$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$, CHO , COMe , $\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCHO}$, CH_2NMe_2 , $\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{J}^-$, синтезированы различными методами, позволяющими вводить дейтерий в соседние с заместителем положения [444].

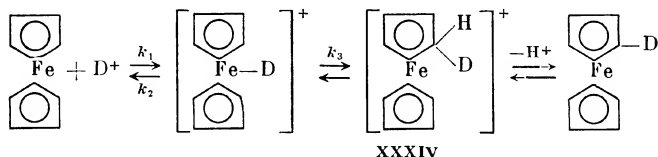
Неожиданные результаты были получены при изучении дейтерирования модферроцена [445]. При действии дейтеротрифторуксусной кислоты на пасторы модферроцена в органических растворителях (бензол, хлористый ретилен) образуются катион дейтерированного ферроценила и комплексное соединение модферроцена с иодом $\text{FcJ} \cdot n\text{J}_2$, не содержащее дейтерия. Дейтерий входит в ферроценовое ядро не в результате изотопного обмена водорода,

а в результате замены атома пода. Реакция, по-видимому, протекает по типу рикошетного замещения.



При взаимодействии хлор- и бромферроценов с кислотами, кроме протодегалогенирования, идут одновременно реакции изотопного обмена водородов и окисление до катиона галогенферроцена, причем доминирующим является изотопный обмен водородов (80—90%) [444].

Механизм реакции изотопного обмена водорода в ферроцене не установлен. Высказано предположение [427, 434], что реакция протекает через стадию протонирования по атому металла с последующей миграцией дейтерия в кольцо по типу рикошетного замещения.



При условии, что $k_1/k_2 < k_3$, равновесная концентрация дейтерированного катиона XXXIV определяет общую скорость реакции.

Приведенные выше данные корреляционного анализа согласуются с предложенным механизмом, но не могут рассматриваться как его доказательство. Однако нельзя отвергать такой механизм, как это сделано в работе [446], на том основании, что при сильном повышении кислотности среды скорость дейтерирования понижается.

VI. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ

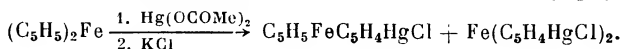
Металлирование ферроцена ацетатом ртути- и *n*-бутиллитием было в числе первых реакций замещения водорода, осуществленных вскоре после открытия этого железоорганического соединения. В настоящее время широко исследовано металлизирование ферроцена и его производных различными металлирующими реагентами — солями ртути, литий-, натрий- и калийорганическими соединениями. Недавно описано металлизирование ферроценов комплексами переходных металлов (золота, палладия, марганца и рения).

Ртутные, натриевые и особенно литиевые производные ферроценов широко используются при синтезе разнообразных замещенных ферроценов. Ртутьорганические соединения послужили объектом для изучения механизма электрофильного замещения в ферроценовом ряду (см. гл. 14).

А. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

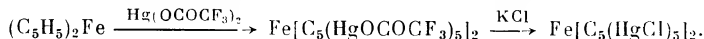
Изучено металлизирование ферроцена ацетатом и трифторацетатом ртути [3, 447—451], сулемой [450], литий- [3, 452—454] и натрийорганическими соединениями [200, 354, 455], а также золотосодержащей оксониевой солью [456].

Меркурирование ферроцена идет при комнатной температуре. Всегда образуется как моно-, так и димеркурированный ферроцен, даже при большом избытке ферроцена по отношению к ацетату ртути [3, 447, 448].



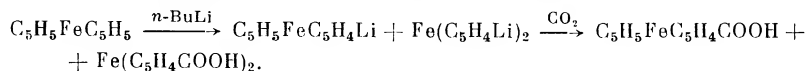
При эквимольном соотношении реагентов получают приблизительно эквимольные количества моно- и ди(хлормеркур)ферроцена. Такое соотношение продуктов реакции свидетельствует о том, что замещение одного водородного атома ферроцена на ртуть несколько облегчает дальнейшее меркурирование. При двукратном избытке ферроцена по отношению к ацетату ртути образуется преимущественно мономеркурированный ферроцен и небольшие количества 1,1'- и 1,2-димеркурированного ферроцена (2 и 5% соответственно) [451]. Проведено кинетическое исследование реакции меркурирования ферроцена, этил- и 1,1'-диэтилферроценов под действием ацетата ртути [449].

Меркурирование ферроцена трифторацетатом ртути с последующей обработкой реакционной смеси KCl получен дека(хлормеркур)ферроцен [451a].

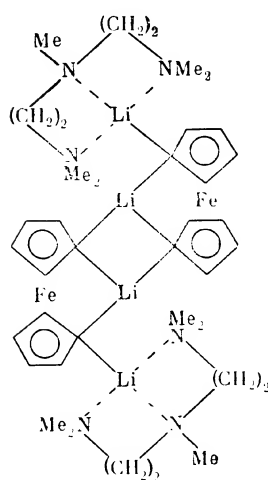


Сулема дает с ферроценом комплексы состава $Cr_2Fe \cdot 7HgCl_2$ и $Cr_2Fe \cdot 2HgCl_2$ [451b].

Ферроцен металлируется литий-, натрий- и калийорганическими соединениями. При взаимодействии ферроцена и *n*-бутиллития образуется смесь моно- и 1,1'-дिलитийферроцена [3, 447, 452—455, 457].

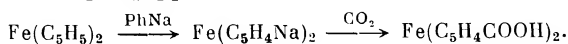


Металлирование ферроцена *n*-бутиллитием до моно- [458, 459] и дилитиевого производных [459—461] с высоким выходом происходит в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА). Осуществлено полиметал-



лирование ферроцена *n*-бутиллитием [462—464]. Чистый монолитийферроцен обычно получают из галогенферроценов, но можно получить и из хлористой ферроценилртути (см. гл. 14). Попытки выделить кристаллический монолитийферроцен не увенчались успехом [465]. Получены комплексы 1,1'-дилитийферроцена с ТМЭДА [466] и с пентаметилдиэтилентриамином [466a]. Для последнего комплекса проведено рентгеноструктурное исследование. В кристаллическом состоянии комплекс димерен. Атомы лития, не связанные с триаминным лигандом, образуют четырехчленный электродефицитный мостик, расстояние Li—Fe относительно короткое (близко к сумме ковалентных радиусов этих атомов). В ферроценовом фрагменте Ср-кольца имеют заслопленную конфигурацию. В растворе, по данным ЯМР-спектров, может происходить миграция триаминного лиганда к другому атому лития и поворот ферроценовых фрагментов [466a].

При взаимодействии ферроцена и натрийорганического соединения (фенилнатрия [455] и *n*-амилнатрия [200, 354] образуется преимущественно 1,1'-динатрийферроцен.

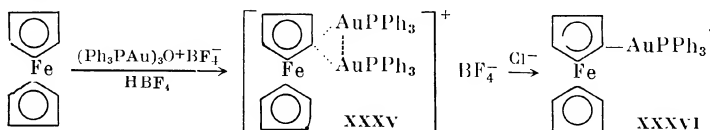


При металлизации ферроцена *n*-амилнатрием в присутствии ТМЭДА выход динатрийферроцена увеличивается почти вдвое [354].

Металлизацией ферроцена *n*-бутилкалием получен 1,1'-дикалийферроцен с высоким выходом. При большом избытке бутылкалия образуются гепта- и октаметаллированные ферроцены [455a].

Недавно [456] осуществлено аурирование ферроцена. При взаимодействии ферроцена и борфторида *трис*-(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии HBf_4 образуется золотоорганическое соединение, содержащее два

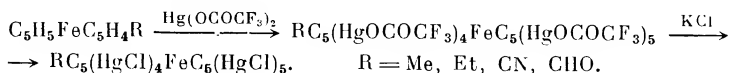
атома золота (XXXV), которое затем превращается в ферроценил(трифенилфосфин)золото (XXXVI) под действием трифенилфосфина, Cl^- или CN^- анионов.



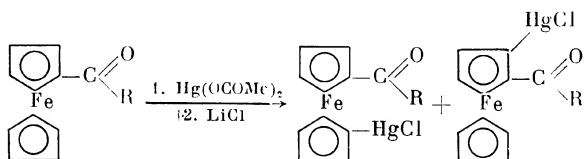
Изучена кинетика реакции ферроцена, этил- и 1,1'-диэтилферроценов с ацетатом трехвалентного таллия, но продукты металлирования не выделялись [449].

Б. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Меркурирование производных ферроцена изучено довольно мало. При меркурировании ферроценов образуется смесь изомеров, которую трудно разделить. Так, при действии ацетата ртути на подферроцен получается смесь трех изомеров, из которой выделен только 1,2-изомер [451]. Сведения о структуре меркурированных хлор- и бромферроценов [467, 468] не подтверждены [451]. Осуществлено меркурирование серии замещенных ферроценов трифторацетатом ртути [451a].

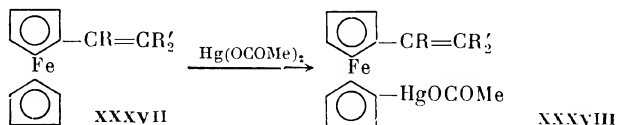


При меркурировании карбоксильных и карбонильных производных ферроцена образуются гетеро- и гомоаннулярные ртутьорганические соединения [469, 470]:



$\text{R} = \text{H, Me, OMe, CCl=CHCHO.}$

Исследование взаимодействия $\text{Hg}(\text{OCOMe})_2$ и алкилвинилферроценов показало, что протекают две реакции — присоединение к олефиновой связи и замещение в Cr -кольце. Присоединение оказалось единственной реакцией для винил- и α -метилвинилферроценов, а замещение в Cr -кольце — единственная реакция для α -*трет*-бутилвинилферроцена (XXXVIIa) и β,β -диметилвинилферроцена (XXXVIIб). Меркурирование идет в свободное Cr -кольцо и образуются ртутные производные XXXVIII [449].



XXXVII а: $\text{R} = t\text{-Bu, R}' = \text{H}$; XXXVII б: $\text{R} = \text{H, R}' = \text{Me}$

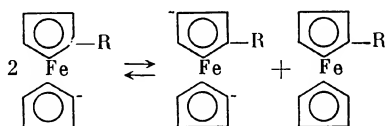
n-Нитрофенилферроцен при взаимодействии с ацетатом ртути дает с небольшим выходом дитрутное производное, а 1,1'-диацетилферроцен не удается промеркурировать [168].

Металлирование замещенных ферроценов литий-, натрий- и калийорганическими соединениями осуществлено на многих примерах.

Алкилферроцены, в отличие от алкилбензолов, металлируются только в циклопентадиенильные кольца как литий-, так и натрий- и калийоргани-

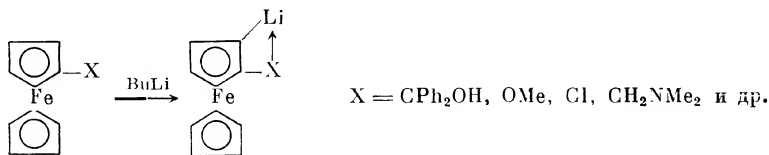
ческими соединениями [200, 362]. Реакция идет труднее, чем с ферроценом [53, 200].

При взаимодействии алкилферроценов и *n*-амилнатрия образуется смесь моно- и диметаллированного производных, даже при эквимольном соотношении реагентов. Предполагают [354], что имеется равновесие между моно- и дианионами, которое сдвигается вправо вследствие большей термодинамической устойчивости дианиона.



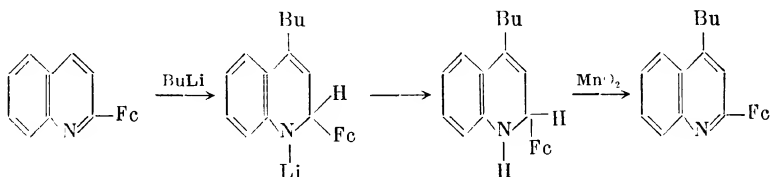
Монометаллирование алкилферроценов *n*-амилнатрием идет в 1'- и 3-положения. Только в случае этилферроцена обнаружены небольшие количества 1,2-изомера [354]. Соотношение 1,1'- и 1,3-изомеров в среднем равно 2,6 : 1, т. е. близко к статистическому. По-видимому, влияние электронных факторов одинаково для 1'- и 3-положений. Это согласуется с данными по химическим сдвигам протонов замещенного и свободного колец [354, 467]. При диметаллировании алкилферроценов образуются преимущественно 1,1',3-изомеры, а в случае объемистой *трет*-бутильной группы замещение идет почти целиком в 1',3-положения. При металлизации изопропилферроцена *n*-бутиллитием в эфире были получены те же результаты, что и с амилнатрием [354].

Металлирование кислород-, хлор- и азотсодержащих производных ферроцена (дифенилферроценхлоркарбинола, метоксиферроцена, хлорферроцена, N,N-диметиламинотетилферроцена и др.) бутиллитием идет в положение 2. Это объясняется тем, что литий образует координационную связь с гетероатомом.

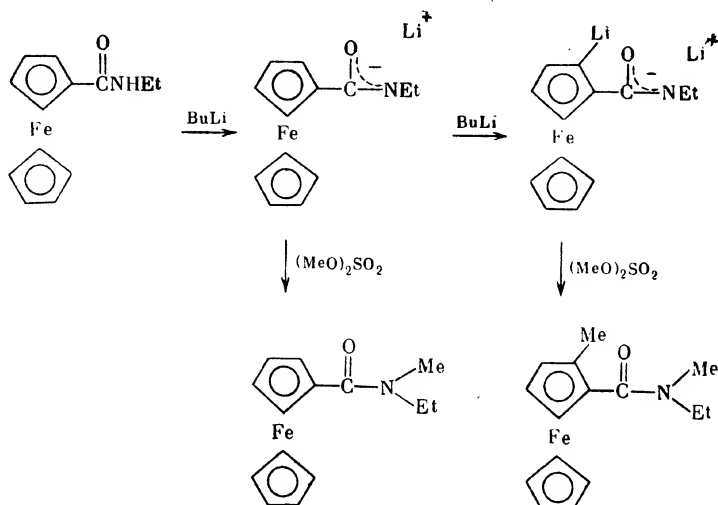


Предполагают [471], что при взаимодействии хлорферроцена и *n*-бутиллития промежуточно образуется дегидроферроцен (ферроцин) — ферроценовый аналог дегидробензола.

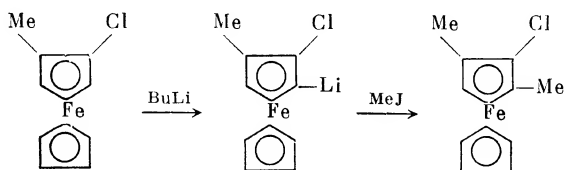
N,N-Диметиламинотетилферроцен металлируется легче, чем ферроцен [472, 473]. Выход монолитиевого производного — более 70%. Диметаллирование N,N-диметиламинотетилферроцена *n*-бутиллитием протекает в несколько более жестких условиях и приводит к 1,1',2-изомеру. При этом получают также и монометаллированные производные (1,2- и 1,1'-изомеры) [473]. Описано металлирование [474] *n*-бутиллитием 1,1'-бис-(N,N-диметиламинотетил)ферроцена и N,N-диметиламиноэтилферроцена. При взаимодействии α -пиридилферроцена и *n*-бутиллития наряду с металлизированием происходит присоединение *n*-бутиллития к пиридиновому ядру [475]. α -Ферроценилхинолин под действием *n*-бутиллития дает только продукты 1,4-присоединения к хинолиновому ядру [476].



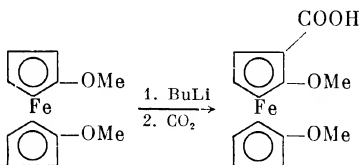
В *N*-этиламиде ферроценкарбоновой кислоты при действии *n*-бутиллития происходит замещение водорода как в ферроценовом ядре, так и у атома азота [477].



Дизамещенный ферроцен $1,2\text{-Me}_2\text{NCH}_2(\text{PPh}_2)\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$ металлируется *n*-бутиллитием преимущественно в положение, соседнее с группой CH_2NMe_2 [474]. 2-Хлор-1-метилферроцен металлируется в положение, соседнее с атомом хлора [478].



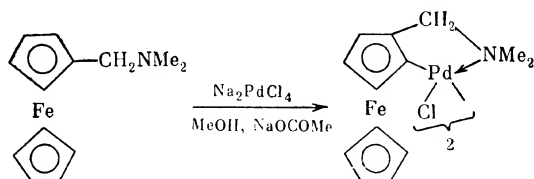
При металлировании 1,1'-диметоксиферроцена и последующем карбоксилровании получена 1,1'-диметоксиферроцен-2-карбоновая кислота [479]:



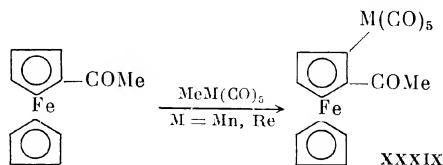
Ферроценилацетонитрил, $\text{Fc-CH}_2\text{CN}$, металлируется *n*-бутиллитием по CH_2 -группе [480, 481].

В результате изучения металлирования производных ферроцена стали доступны гомоаннулярные 1,2-дизамещенные ферроцены, а также ряд три- и полизамещенных ферроценов. Из литийферроценов получены разнообразные моно-, ди- и полизамещенные ферроцены (см. гл. 14).

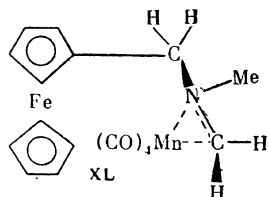
Для некоторых производных ферроцена осуществлена замена водорода в положении 2 на переходный металл. Так, из *N,N*-диметиламинометил-, 1-диметиламиноэтил-, тиопивалоил- и пиридилферроценов при действии хлорпалладатов натрия или лития получены ферроценцильные производные палладия [482].



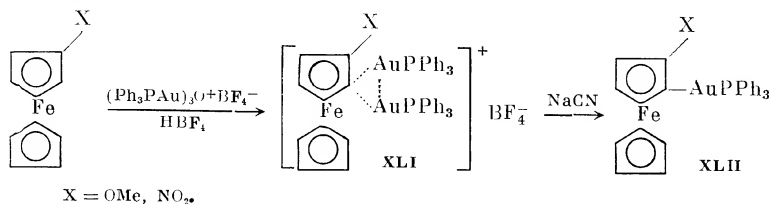
Циклопалладирование описано также для гидразонов ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов [482a]. Ацетилферроцен с метилпентакарбонилами марганца и рения образует металлоорганические соединения XXXIX [483].



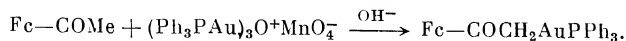
Из N,N-диметиламинометилферроцена металлоорганическое соединение получается лишь при взаимодействии с $\text{MeRe}(\text{CO})_5$, а с $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ реакция идет по аминогруппе и образуется комплекс XL [483].



Аурирование метокси- и нитроферроцена борфторидом *трис*-(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии HBF_4 также идет в соседнее с заместителем положение. Первоначально образующийся дизолотоорганический катионный комплекс XLI превращается при действии цианистого натрия в монозолотоорганическое соединение XLII:



Метил-, фенил-, хлор-, бром-, ацетил- и *n*-нитрофенилферроцены аурируются с образованием смеси изомерных катионных комплексов [456]. В щелочной среде ацетилферроцен аурируется по метильной группе [484].



Меркурирование ферроцена [3]. К раствору 46 г (0,25 моля) ферроцена в 230 мл бензола в двухлитровом стакане прибавляют постепенно в течение 1 часа при механическом перемешивании раствор 80 г (0,25 моля) ацетата ртути в 900 мл метанола. Перемешивают еще 30 мин., затем добавляют раствор 18 г хлористого калия в 60 мл воды, и перемешивание продолжают еще 15 мин. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и экстрагируют дихлорэтаном в аппарате Сокслета. При этом в раствор переходит хлормеркурферроцен и ферроцен. Через 30—35 мин. раствор сливают и заменяют свежим дихлорэтаном (при длительном нагревании хлормеркурферроцен разлагается). Экстракцию свежими порциями дихлорэтана повторяют 8 раз (пока вытяжки не становятся бледно-желтыми). Время экстракции постепенно увеличивают до 40—50 мин.

В патроне аппарата Сокслета остается почти чистый гетероаннулярный ди(хлормеркур)ферроцен, вес которого равен 46 г, т. е. 30% ферроцена превращается в ди(хлормеркур)ферроцен.

Дихлорэтан отгоняют в вакууме. Растворитель от фильтрата также отгоняют в вакууме. Остатки соединяют и экстрагируют в аппарате Сокслета низкокипящим петролейным эфиром в течение 5—6 час. (до почти бесцветных вытяжек). Оставшийся в патроне хлормеркурферроцен (вес 40—50 г) загрязнен ди(хлормеркур)ферроценом. Его перекристаллизовывают из ксилола (можно из *n*-бутанола), предварительно нагревая растворитель до кипения. Выход хлормеркурферроцена — 40 г (38% от теорет.). Т. пл. 194—196 °C (с разл.).

Металлирование хлорферроцена. 1,2-Хлорферроценборная кислота [485]. Реакцию проводят в токе азота. К эфирному раствору 5 г хлорферроцена прибавляют эфирный раствор 1,25 г *n*-бутиллития. Смесь нагревают в течение 5 час. и оставляют на ночь. Полученное литийорганическое соединение хлорферроцена прибавляют (при —70 °C) к эфирному раствору 30 г три-(*n*-бутил)бората. Реакционную смесь перемешивают до тех пор, пока она не нагревается до комнатной температуры, и оставляют на ночь. Затем смесь разлагают 1%-ным раствором H_2SO_4 . Эфирный раствор обрабатывают несколько раз по 10 мл 10%-ным раствором KOH. Из эфирного раствора выделяют 0,68 г (13%) непрореагировавшего хлорферроцена. Щелочные вытяжки промывают небольшим количеством эфира, и затем через щелочной раствор пропускают ток CO_2 . Выпавшую 1,2-хлорферроценборную кислоту отфильтровывают, промывают водой и высушивают над 65%-ной H_2SO_4 . Получают 3,7 г (62% от теорет., считая на взятый хлорферроцен) 1,2-хлорферроценборной кислоты, представляющей собою желтое кристаллическое вещество, зеленеющее на воздухе, растворимое в бензоле, эфире, ацетоне, спирте, воде. При нагревании легко превращается в ангидрид.

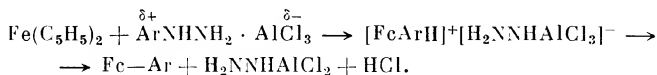
VII. РЕАКЦИИ СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

В реакцию со свободными радикалами вступают соли ферроцена. Ферроцен не реагирует со свободными радикалами.

Наиболее важная в препаративном отношении свободнорадикальная реакция в ферроценовом ряду — арилирование ферроцена солями арилдiazониев. Эта реакция протекает на первой стадии как окислительно-восстановительная: ферроцен окисляется diazo-катионом до ферроцений-катиона, который затем реагирует с арильными радикалами, образующимися при распаде арилдiazорадикалов.

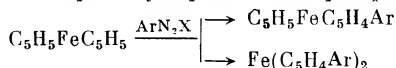
Арилирование производных ферроцена, за исключением моноарилферроценов, протекает обычно с очень низкими выходами. Гетероаннулярные дизамещенные ферроцены с двумя электрооакцепторными заместителями разрушаются при действии солей арилдiazониев (см. гл. 5).

Арилирование ферроцена арилгидразинами в присутствии $AlCl_3$ протекает по гетеролитическому типу [486].



A. АРИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен реагирует с солями арилдiazониев с образованием арилферроценов. В зависимости от условий реакции получают преимущественно моно- или гетероаннулярные *бис*-арилферроцены с препаративными выходами.



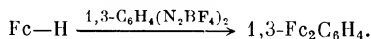
Кроме того, в незначительных количествах образуются гомоаннулярные 1,2- и 1,3-*бис*-арилферроцены и ферроценилбифенилы. Они выделены лишь в нескольких случаях при тщательном хроматографировании на окиси алюминия [487, 488]. Арилдiazоацетаты [3, 489] и *N*-нитрозоацетанилид [490, 491] реагируют подобно солям арилдiazониев.

Арилирование ферроцена с помощью диазосоединений — хороший препаративный метод синтеза арилферроценов. Реакция проводится обычно в уксусной кислоте. Описано также арилирование ферроцена солями арил-

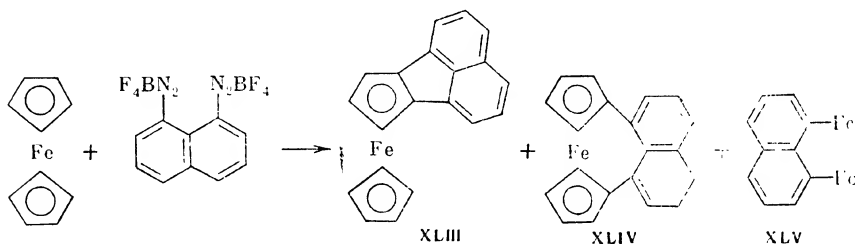
дiazониев в среде вода—эфир [3, 489, 492—493], в водном ацетоне [349, 487, 490, 494] и в галогенуглеводородах [495—497].

Выходы арилферроценов значительно колеблются (от 10—20% до 60—80%) в зависимости от характера заместителей в бензольном кольце. Наилучшие результаты получены с фенил- [487, 489, 490, 498], *n*-нитрофенил- [3, 168, 489, 490, 494, 498] и с *n*-толилдiazониевыми солями [489, 499] (суммарный выход моно- и диарилферроценов более 70%).

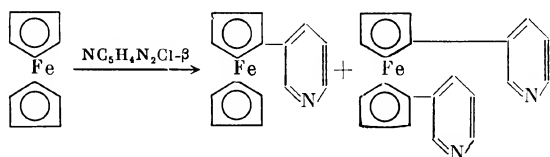
Описаны реакции ферроцена с *бис*-diazониевыми солями [496]. Таким способом с хорошим выходом получен 1,3-диферроценилбензол:



Борфторид *бис*-diazония, *p*- $\text{BF}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ -*p*, реагирует с ферроценом, давая диферроценильное производное дифенила *p*- $\text{Fc}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-\text{Fc}$ -*p*, а хлориды diaзотированных диаминодифенилов при реакции с ферроценом образуют полимеры [500]. Взаимодействие ферроцена с diaзотированным 1,8-диаминонафталином приводит к ферроценпроизводным аценафтена XLIII и нафталина XLIV и XLV [496].



Diazотированный β-аминопиридин взаимодействует с ферроценом аналогично солям арилдiazониев [465].

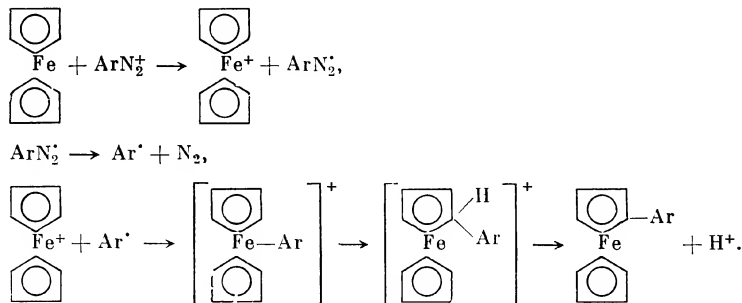


Моноарилферроцены получают обычно с более высокими выходами, чем *бис*-арилферроцены. Соотношение моно- и *бис*-арилферроценов зависит от количества взятой в реакцию соли арилдiazония и природы арильной группы. Вероятно, весьма существенным фактором в определении этого соотношения должны являться различия в окислительно-восстановительных потенциалах ферроцена, моноарилферроцена и арилдiazо-катиона (см. ниже механизм реакции арилирования). Большое количество моноарилферроценов с разнообразными заместителями в арильной группе синтезировано в связи с тем, что изучалось их окисление по атому железа и проводился корреляционный анализ влияния заместителей (см. гл. 4).

Реакция ферроцена с некоторыми орто-замещенными арилдiazониевыми солями в галогенуглеводородах (хлористом метиле, хлороформе, бромтрихлорметане и хлористом этилиде) осложняется взаимодействием с растворителем и приводит к образованию значительных количеств карбонилсодержащих соединений (ферроценальдегид, ацетилферроцен, ферроценкарбонная кислота) [495]. Вероятно, арильный радикал реагирует с растворителем, генерируя галогеносодержащий алкильный радикал, который далее реагирует с ионом ферроцена. Diazониевые соли, полученные из 2-метил-, 2-этил-, 2,6-диметил- и 2,4,6-триметиланилина, дают лишь карбонилсодержащие ферроцены, в то время как соли diaзония, приготовленные из *o*-подаши-

липа, *o*-аминобифенила, 2,6-диметил-4-нитроанилина и 2,4-диметил-6-нитроанилина, дают продукты арилирования наряду с небольшим количеством карбонилсодержащих ферроценов [495].

Обстоятельные исследования механизма арилирования ферроцена солями арилдiazониев не проводились. Считают [491, 494, 496, 501, 502], что диазо-катион окисляет ферроцен до иона ферроценния, являющегося катион-радикалом, который далее реагирует с арильным радикалом.



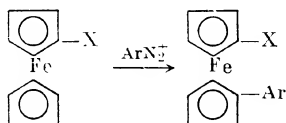
При этом для переходного комплекса постулируются структуры того же типа, что при электрофильном замещении в ферроцене. Доводы в пользу такой схемы механизма следующие. Ферроцен не реагирует со свободными радикалами, образующимися из фенилазотрифенилметана [487, 488, 490, 491], перекиси бензола [488, 491], азо-*bis*-изобутиронитрила [491] и некоторых других соединений [490, 491, 494, 500], тогда как катион ферроценния в аналогичных условиях взаимодействует с соответствующими свободными радикалами (см. раздел VII.B). Наличие в реакционной смеси при арилировании ферроцена солями арилдiazониев свободных арильных радикалов несомненно, так как выделены типичные продукты их превращений (диарилы [487, 489] деаминированные арены [487, 489, 496, 502], азосоединения [487, 489]). В продуктах арилирования, как уже отмечалось, всегда имеются соли ферроценния и замещенного ферроценния. Производные ферроцена, окисляющиеся труднее ферроцена, арилируются обычно с низкими выходами (см. раздел VII.B).

Однако следует отметить, что нет оснований исключать первоначально высказанное предположение [487, 490] об образовании на первой стадии комплекса с переносом заряда ферроцена с диазо-катионом.

В табл. 7 приведены соли арилдiazониев ArN_2^+X^- , используемые для арилирования ферроцена.

Б. АРИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЕВ

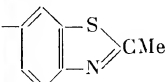
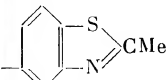
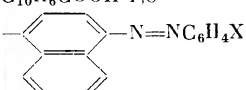
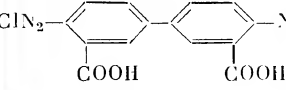
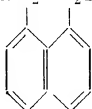
Монозамещенные ферроцены арилируются солями арилдiazониев преимущественно в свободное пятичленное кольцо.



Описано арилирование алкил- [499, 522], арил- [22, 490, 499], карбометокси- [499, 523, 524], ацилферроценов [168, 499, 523–525] и полиметилферроценпиена [92]. Выходы низкие (5–20%).

При арилировании метил- и этилферроцена [499] наряду с моно- получены также ди- и полнарилированные продукты. Замещенные ферроцены с элект-

Таблица 7. Арилдiazониевые соли ArN_2X , применяемые для арирования ферроцена

Ar	Литература	Ar	Литература
C_6H_5	[218, 487—490, 498, 503—505]	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-o,-m,-p$	[74, 487, 490, 492, 498, 505]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-o$	[497]	$\text{C}_6\text{H}_3-3-\text{OMe}-4-\text{COMe}$	[505]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m,-p$	[497a]	$\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{Me}-4-\text{NO}_2$	[495, 497]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-o,-m,-p$	[490, 498, 503, 505]	$\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{Me}-5-\text{NO}_2$	[497]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-o,-m,-p$	[495, 497, 503, 505, 506]	$\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{Me}-6-\text{NO}_2$	[495, 497]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}-o$	[495, 497]	$\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{COOH}-4-\text{NO}_2$	[498]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-o,-m,-p$	[95, 487—490, 497, 503, 505, 508]	$\text{C}_6\text{H}_3-4-\text{COOH}-3-\text{OH}$	[517]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}-o$	[497]	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6; -3,4; -3,5$	[495, 505]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OPh}-m,-p$	[124]		[518, 519]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}-p$	[490]		[518, 519]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}-p$	[505]	$\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{NO}_2-\text{Me}_2-4,6$	[495]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-o,-m,-p$	[489, 490, 495, 497, 499, 505]	$\text{C}_6\text{H}_2-4-\text{NO}_2-\text{Me}_2-2,6$	[495, 497]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-m$	[497, 505]	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha,-\beta$	[107, 489]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}-m,-p$	[505, 509—511]	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COOH}-1,8$	[498]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COMe}-o,-m,-p$	[218, 487, 488, 503, 505, 507, 509, 512—514]		[520]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-o$	[497, 512]	$\text{X} = \text{COOH}-m,-p,$	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOMe}-o,-m$	[497, 512, 512a]	$\text{NO}_2-p, \text{SO}_2\text{NH}_2-p$	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-m,-p$	[497]	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\beta$	[465]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-p$	[497, 505]	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{BF}_4)_2-m^*$	[496]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}-o,-p$	[497, 498, 515]	$p-\text{XN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{X}-p^*$	[496, 500, 521]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}-p$	[516]		[500]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOMe}-o,m,-p$	[512]	$\text{F}_4\text{BN}_2 \quad \text{N}_2\text{BF}_4^*$	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{COOEt})-p$	[48]		[496]
NHCHO			
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-p$	[501]		
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-3,4$	[505]		
$\text{C}_6\text{H}_3-4-\text{Cl}-3-\text{CF}_3$	[505]		
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$	[490]		
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2-3,4$	[95]		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-o,-m,-p$	[3, 487, 489, 490, 492, 495, 498, 503, 505, 507]		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-p$	[505]		

* Строение арилдiazониевой соли приведено полностью.

троноакцепторными группами, окисляющиеся труднее ферроцена, дают только моноарильные производные с низкими выходами [499], что находится в соответствии с приведенной выше схемой механизма арирования ферроцена.

Гетероаннулярные диацилферроцены в условиях арирования ферроцена реагируют [168, 499, 523—525] с солями арилдiazониев с разрушением ферроценового ядра и образованием азопроизводных фульвена (см. гл. 5). Механизм этого превращения не изучен. Формально реакция протекает по связи железо—кольцо. Разрушение диацилферроценов при pH, при котором проводится реакция, без диазосоединения не происходит. Нет оснований также предполагать, что сначала происходит азосочетание с диацилферроце-

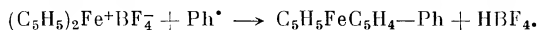
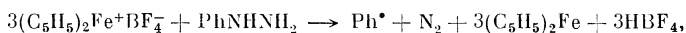
ном, а затем разрыв связи железо—кольцо, так как для диацилферроценов неизвестны реакции электрофильного замещения.

1,1'-Ди(карбометокси)ферроцен и моноацилферроцены при действии *n*-нитрофенилдиазония образуют с очень низкими выходами замещенные *n*-нитрофенилферроцены и продукты разрушения ферроценового ядра [499, 523—525].

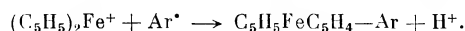
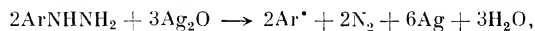
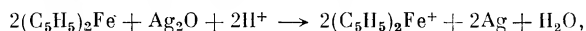
В. РЕАКЦИИ КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Ферроцен не взаимодействует со свободными радикалами в условиях, исключающих образование катиона ферроценния [486, 487, 490, 491, 494, 502]. Соли ферроценния, являющиеся катион-радикалами, реагируют как с арильными, так и с алкильными радикалами.

Показано [396, 494], что арильные радикалы, получающиеся при окислении арилгидразинон, арилируют соли ферроценния. Так, при взаимодействии тетрафторбората ферроценния с фенилгидразином образуются ферроцен и фенилферроцен.



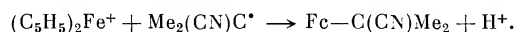
Арилферроцены получают с довольно хорошими выходами, если на смесь ферроцена и арилгидразина действовать окисью серебра в кислой среде.



Реакция проведена с фенил-, *n*-метоксифенил-, *n*-хлорфенил-, пентафторфенил-, *n*-нитрофенил-, 2,4-динитрофенил- и α -нафтилгидразинами. Метил-, бензил- и бензоилгидразины реагируют аналогично арилгидразинам, давая соответствующие производные ферроцена [494].

При взаимодействии фенилазотрифенилметана и соли ферроценния получают фенилферроцен, тритил- и 1,1'-дитритилферроцен, трифенилкарбинол и ферроцен [396, 494].

Высокая активность катиона ферроценния в реакциях со свободными радикалами проявляется при его взаимодействии с алкильным радикалом, образующимся при разложении азо-*bis*-изобутиронитрила. При этом получается 2-циано-2-ферроценилпропан [399, 502]:



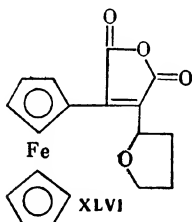
Реакцией с галогенсодержащими алкильными радикалами объясняется образование карбонилсодержащих ферроценов при арировании ферроцена арилдиазониями в среде галогенуглеводородов (см. раздел VII.A).

Взаимодействие ферроцена и трихлорметильного радикала, образующегося при термическом разложении трихлоруксусной кислоты в присутствии хлорной меди, также, вероятно, сопровождается окислением ферроцена до катиона. После гидролиза трихлорметилферроцена выделена ферроценкарбоновая кислота (выход около 6%) [527]. Карбонилсодержащие соединения получают при УФ-облучении растворов ферроцена в смеси галогенуглеводородов с этанолом [529].

Описаны также реакции ферроцена, протекающие через промежуточное образование катиона ферроценния, с такими свободно-радикальными реагентами, как перекись бензоила и *трет*-бутиловый эфир пербензойной кислоты [491, 502, 529].

Взаимодействие ферроцена и малеинового ангидрида (в тетрагидрофуране, в присутствии перекиси водорода) протекает как свободно-радикальное. Из смеси продуктов реакции выделено производное ферроцена, имеющее

структуру XLVI. Условия реакции не исключают промежуточного образования катиона ферроценния [530].



Фенилферроцен и 1,1'-дифенилферроцен [218, 490]. Раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 7,5 г (0,08 моля) анилина, 5,8 г (0,09 моля) нитрита натрия, 5 мл. конц. H_2SO_4 и минимального количества воды, быстро добавляют к перемешиваемому раствору 10 г (0,05 моля) ферроцена в 400 мл уксусной кислоты при комнатной температуре. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Образовавшийся темно-коричневый раствор выливают примерно в 1 л воды и обрабатывают бисульфитом натрия для восстановления солей ферроценния и фенилферроценния. Водный раствор экстрагируют несколько раз эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают несколько раз водой, раствором Na_2CO_3 и снова водой. После удаления растворителя остается 13 г темно-коричневого масла, содержащего кристаллы. Перегонкой с паром от сырого продукта отделяют неореагировавший ферроцен (1,4 г). Остаток экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом магния. После удаления эфира сырую смесь растворяют в целлозольве В и хроматографируют на Al_2O_3 (600 г). Элюирование проводят целлозольвом В. Получают 5,35 г фенилферроцена, т. пл. 90—100 °С, и 0,80 г 1,1'-дифенилферроцена, т. пл. 156—157 °С. Сырой фенилферроцен перекристаллизовывают из смеси эфира и целлозольва В. Выход — 5 г, т. пл. 114—115 °С.

Дизамещенный ферроцен будет главным продуктом реакции, если взять двухкратный избыток соли диазония, и проводить реакцию при 0 °С.

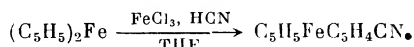
m-Нитрофенилферроцен [489]. 60 г (0,435 моля) m-нитроанилина растворяют при нагревании в смеси 125 мл конц. HCl и 125 мл воды. К раствору добавляют 400 г льда. При энергичном перемешивании к смеси приливают раствор 34,5 г (0,5 моля) нитрита натрия в 80 мл воды. Через 10 мин. избыток азотистой кислоты удаляют прибавлением мочевины, раствор нейтрализуют ацетатом натрия, отфильтровывают и прибавляют при энергичном перемешивании к раствору 20 г (0,107 моля) ферроцена в 600 мл эфира, охлажденного до —10 °С. Прибавление проводят с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала —2 °С. Через 2 часа перемешивание прекращают, выпавший осадок отфильтровывают, соединяют с веществом, полученным из филтраты после удаления эфира, сушат на воздухе и экстрагируют в аппарате Сокслета смесью петролейного эфира и бензола (2 : 1). После удаления растворителя получают 21 г (64% от теорет.) m-нитрофенилферроцена в виде темно-вишневых пластинчатых кристаллов, т. пл. 166,5—167,5 °С (из петролейного эфира). Препарат, очищенный хроматографически (на окиси алюминия), имеет т. пл. 173 °С (из гексана) [494].

VIII. ЦИАНИРОВАНИЕ

В солях ферроценния водород заменяется на CN-группу при действии жидкой синильной кислоты в тетрагидрофуране [531, 532].



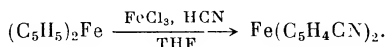
Выход нитрила увеличивается до 80—85%, если готовую соль ферроценния заменить смесью ферроцена и безводного хлорного железа (4 моля на 1 моль ферроцена).



Во всех случаях нитрил ферроценкарбоновой кислоты выделяется из реакционной смеси в восстановленном состоянии, а не в виде катиона.

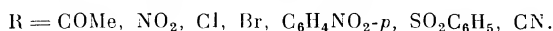
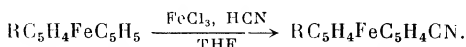
Осуществлено цианирование производных ферроцена. Таким способом синтезирована серия нитрилов замещенных ферроценкарбоновых кислот [531—532].

При действии на ферроцен синильной кислоты и хлорного железа, взятыми в большом избытке (10 молей FeCl_3), получен динитрил 1,1'-ферроцен-дикарбоновой кислоты с хорошим выходом (68%).



Нитрилы ферроценкарбоновых кислот использованы для синтеза других производных ферроцена [534, 535].

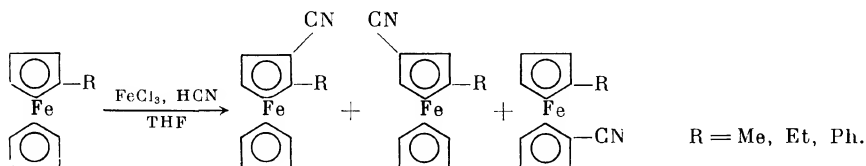
Влияние заместителей в ферроценовом ядре на реакцию цианирования такое же, как и при реакциях электрофильного замещения (исключение составляет лишь фенильная группа). Электроноакцепторные заместители (хлор, бром, циан-, *n*-нитрофенил-, фенилсульфо-, карбометокси- и, особенно, ацетил- и нитрогруппы) затрудняют реакцию и благоприятствуют образованию преимущественно или исключительно гетероаннулярных изомеров [531—533].



При цианировании производных ферроцена с электронодонорными заместителями (метил и этил) получается смесь нитрилов изомерных алкилферроценкарбоновых кислот [535], в которой преобладают гомоаннулярные изомеры [531—536].

При цианировании фенилферроцена циангруппа входит преимущественно в замещенное кольцо, таким образом фенильный заместитель в ферроценовом ядре в реакции цианирования, в отличие от реакций электрофильного замещения (ацилирования и дейтерирования), а также реакции окисления в ферроцений-катион проявляет электронодонорные свойства [533, 537, 538].

Определено соотношение изомерных нитрилов, образующихся при цианировании метил-, этил- и фенилферроценов [539—541].

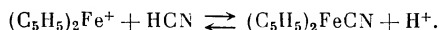


Во всех случаях, в замещенном кольце наиболее реакционноспособно положение 2. При ацилировании алкилферроценов (см. раздел II.B) в большем количестве образуются 1,3-алкилацетилферроцены. Такое отличие, вероятно, связано с меньшим размером циангруппы, вследствие чего пространственные факторы в реакции цианирования играют значительно меньшую роль, чем в реакции ацилирования.

Влияние заместителей на реакцию цианирования показывает, что она не является реакцией бимолекулярного нуклеофильного замещения водородов в катионе ферроцена.

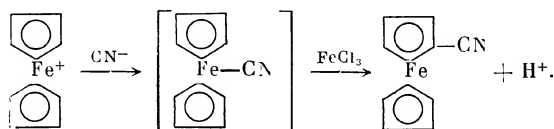
При обсуждении механизма этой необычной реакции следует учитывать следующие ее особенности: 1) В реакцию вступает ферроцений-катион, а конечный продукт — нитрил ферроценкарбоновой кислоты — выделяется в восстановленной форме. 2) В реакции участвует окислитель, роль которого выполняет хлорное железо или ферроцений-катион. 3) Влияние заместителей, за исключением фенильного, такое же, как и при реакциях электрофильного замещения. Фенильный заместитель в реакции цианирования проявляет электронодонорные свойства. 4) В реакционной смеси происходит связывание циан-аниона катионом ферроцена, при этом из молекулы синильной кислоты освобождается протон, что обнаруживается по понижению pH среды

(на 0,5—0,8) при сливании растворов синильной кислоты и борфторида ферроцена [542].



С другой стороны, добавление соляной кислоты в реакционную смесь снижает выход нитрила ферроценкарбоновой кислоты [542]. 5) В реакционной смеси не удается обнаружить кинетически независимую частицу CN (в виде катиона или радикала⁸). Так, тиофен, несколько более активный в реакциях электрофильного замещения чем ферроцен [68], добавленный в реакционную смесь (как в присутствии ферроцена, так и в его отсутствие), не цианируется. Последний факт дает основание отвергнуть схемы, включающие атаку кинетически независимым радикалом или катионом CN.

Данная выше характеристика реакции цианирования позволяет предложить следующую общую схему механизма этой реакции: циан-анион координируется на атоме железа, затем происходит внутримолекулярная миграция CN-группы в пятичленное кольцо.



Такого типа реакции замещения, с первичной атакой по атому металла комплексного соединения и последующим переходом атакующей частицы в лиганд, А. Н. Несмеянов предложил называть рикошетными [536].

Поскольку неизвестно, в каком виде мигрирует циангруппа (в виде катиона или радикала), в рамках этой общей схемы может быть предложено несколько вариантов более детализированных механизмов.

В заключение следует подчеркнуть, что реакция цианирования уникальна как в отношении ферроцена, так и в отношении синильной кислоты. Попытки распространить эту реакцию на другие π -комплексы переходных металлов (π -циклопентадиенилтрикарбонилмарганец, никелоцен, дибензолхром, дициклопентадиенильные производные титана и бензолциклопентадиенилжелезо), а также осуществить миграцию ковалентно связанной с атомом железа циангруппы в циклопентадиенилдикарбонилжелезацианиде в пятичленное кольцо, или найти другие реагенты вместо синильной кислоты оказались безуспешными [542]. Осуществлено лишь с низким выходом (3%) цианирование соли рутеноция [544].

Нитрил ферроценкарбоновой кислоты [531, 532]. К раствору 3,72 г (0,02 моля) ферроцена в 50 мл тетрагидрофурана постепенно прибавляют 13 г (0,08 моля) безводного FeCl_3 , затем приливают 25 мл жидкой HCN. Смесь нагревают до кипения в течение 3—4 час. с обратным холодильником, соединенным с поглотительной склянкой, наполненной раствором перманганата, и оставляют на ночь. Затем прибавляют 10%-ный раствор едкого натра до исчезновения дихроичного ферроцениевого окрашивания, и смесь экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют, остаток растворяют в петролейном эфире и хроматографируют на Al_2O_3 . Ферроцен элюируют петролейным эфиром, нитрил ферроценкарбоновой кислоты — смесью петролейного эфира с бензолом (1 : 1). Получают 3,3 г (86%) нитрила ферроценкарбоновой кислоты, т. пл. 107—108 °C (из петролейного эфира).

IX. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Ферроцен и замещенные ферроцены вступают в реакции конденсации и сополимеризации различных типов. Конденсация ферроценов с разнообразными реагентами по Фриделю—Крафтсу описана в гл. 3, раздел II. Диалкиламинометилирование ферроценов рассматривается в гл. 3, раздел V.

⁸ В работе [543] показано, что циан-радикал является электрофильной частицей.

Конденсация ферроценов с карбонильными соединениями протекает через промежуточное образование ферроцилметильных катионов и поэтому рассматривается в гл. 12.

Реакция полирекомбинации ферроцена и алкилферроценов под действием перекиси *трет*-бутила, приводящая к полимерам, и различные реакции полимеризации и сополимеризации ферроценов кратко изложены в гл. 18.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodward R. B., Rosenblum M., Witing M. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
2. Rosenblum M., Santer J. O. — Ibid., 1959, vol. 81, p. 5517.
3. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головина Р. В., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 459.
4. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б. — ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 337; Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Белякова З. В. — Там же, 1955, т. 102, с. 113.
5. Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
6. Riemsehnneider R., Helm D. — J. Liebigs Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 10.
7. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1958, p. 650.
8. Hauser C. R., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
9. Hauser C. R., Lindsay J. K. — Ibid., p. 906.
- 9а. Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1685.
10. Alper H., Kempner S. H. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 2303.
11. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 76.
12. Toma S., Kaluzayova E. — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 540.
13. Goldberg S. I., Breland J. G. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
14. Slig A., Kanneth K., Agneta S. — Chem. scr., 1975, vol. 7, p. 97.
15. Schlögl K., Egger H. — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 376.
16. Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.
17. Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Суслов А. П. — ЖОХ, 1968, т. 38, с. 537.
18. Schaaf R. L., Leuk C. T. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3238.
19. Hall D. W., Richards J. H. — Ibid., p. 1549.
20. Vogel M., Rausch M., Rosenberg H. — Ibid., 1957, vol. 22, p. 1016.
21. Cais M., Eiseustadt A. — Ibid., 1965, vol. 30, p. 1148.
22. Rosenblum M., Santer J. O., Howells W. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 1450.
23. De Jong E. L. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1312.
24. Gokel G. W., Ugi I. K. — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 294; РЖХим, 1972, 22А65.
25. Gautheron B., Tirouflet J., Boichaid J. — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 658.
26. Mc Manus S. P. — J. Ala Acad. Sci., 1969, vol. 40, p. 90; C. A., 1969, vol. 71, 108978.
27. Gokel G. W., Ugi I. K. — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 178.
28. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П. и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
29. Fischer E. O., Foerster M. von, Kreiter C. G., Schwarzhaus K. E. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. 113.
30. Pat. 1361470 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 13461.
31. Furdik M., Elecko P., Toma S., Suchy J. — Chem. zvěst., 1960, sv. 14, s. 501; РЖХим, 1961, 13Ж299.
32. Rinehart K. L., Motz K. L., Moon S. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2749.
33. Pat. 3415859 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78158.
34. Паушкин Я. М., Бочаров Б. В., Смирнов А. П. и др. — Пласт. массы, 1964, № 9, с. 3.
35. Pat. 2810737 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
36. Gilbert J. C., Monti S. A. — J. Chem. Educ., 1973, vol. 50, p. 369; РЖХим, 1974, 1А59.
37. Pat. 2859233 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 8161.
38. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзеров В. С. — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
39. Bozak R. E. — J. Chem. Educ., 1966, vol. 43, p. 73.
40. Hartley F. R., Temple-Nidd G. — Educ. Chem., 1975, vol. 12, p. 6, 11; C. A., 1975, vol. 83, 57488; Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R. — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
41. Pavlik I., Handler K., Dvozak V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, vol. 30, p. 3052.
42. Weinmayr V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
43. Wolf L., Beer M. — Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 442.
44. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
45. Pat. 2988562 (USA), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 22338.

46. Губин С. П., Шенилов Н. П., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 384.
47. Spilners I. J., Larson J. G. — Org. Mass Spectrom., 1970, vol. 3, p. 915.
48. Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 601.
49. Elecko P., Foltinova P., Salisova M. et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94; C. A., 1974, vol. 81, 13631.
50. Соколова Е. Б., Чалыг Г. П., Маликова Г. А. и др. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1333.
51. Pat. 3432533 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, p. 3486.
52. Rausch M. D., Coleman L. E. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 107.
53. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Тюрин В. Д., Губин С. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1938.
54. Rinehart K. L., Curby R. I., Sokol P. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3420.
55. Mc Donnell J. J., Pochopien D. J. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2092.
56. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 46, p. 109.
- 56a. Крейндин А. Э., Рыбинская М. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2120.
57. Barr T. H., Watts W. E. — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3219.
58. Pat. 1396274 (France), 1963; C. A., 1965, vol. 63, 1820.
59. Pat. 1396273 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
60. Wilkus E. V., Rauscher W. H. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
61. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev.; N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973. p. 142].
62. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [61, с. 221].
63. Schlögl K., Mohar A., Peterlik M. — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 921.
64. Pat. 864197 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
65. Pat. 3109852 (USA), 1963; цит. по [61, с. 248].
66. Floris B. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
67. Slocum D. W., Tucker S., Engelmann T. R., Davis J. — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 93.
68. Schlögl K., Pelousek H. — J. Liebigs Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.
69. Pat. 2453977 (BRD), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 114640.
70. Schlögl K., Steyrer W. — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1520.
71. Gautheron B., Broussier R. — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1384; РЖХим, 1973, 21Ж329.
72. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc., 1971, p. 1550.
73. Rausch M. D., Pryge C. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
74. Baker A. W., Publitz D. E. — Spectrochim. acta, 1966, vol. 22, p. 1787.
75. Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.
76. Leigh T. — J. Chem. Soc., 1964, p. 3294.
77. Hon F. H., Tidwell T. T. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
78. Pat. 898633 (Gr. Brit.), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 15156.
79. Letourneux J. P., Gautheron B., Broussier R. — Compt. rend., 1974, vol. 278C, p. 925; РЖХим, 1974, 17Ж446.
80. Abram T. S., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 113.
81. Pat. 2453936 (BRD), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 97572.
82. Eiseustadt A., Cais M. — Israel J. Chem., 1967, vol. 5, p. 37.
83. Gautheron B., Broussier R. — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636; РЖХим, 1972, 8Ж588.
84. Crawford W., Furbitt T. D., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 341.
85. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc., 1971, p. 1558.
86. Letourneux J. P., Gautheron B., Broussier R. — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2171; РЖХим, 1976, 12Ж448.
87. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 903.
88. Weliky N., Gould E. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742.
89. Bigam G., Hooz J., Linke S. et al. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 1825.
90. Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.
91. Biehl E. R., Reeves P. C. — Synthèses, 1973, p. 360.
92. Bruce M. I., Melvin M. J. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2107.
93. Несмеянов А. П., Кочеткова Н. С., Вильчевская В. Д. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
94. Schaaf R. L. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 107.
95. Lorkowski H.-J. — J. prakt. Chem., 1965, vol. 27, p. 6.
96. Tirouflet J., Dabard R., Laviron E. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 1655.
97. Dabard R., Gautheron B. — Compt. rend., 1962, vol. 254, p. 2014; РЖХим, 1962, 24Ж518.
98. Gokel G. W., Shepherd J. P., Weber W. P. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1913.
99. Sališová M., Toma S., Solčániová E. — Chem. zvěst., 1980, sv. 34, s. 497.
100. Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.
101. Woods T. A., Boyd T. E., Beihl E. R., Reeves P. C. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2416.

102. Pat. 3099669 (USA), 1963; цит. по [61, с. 247].
103. *Mashburn T. A., Jr., Cain C. E., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1982.
104. *Counor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
105. *Hauser C. R., Mashburn T. A., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1795.
106. *Habib M. J. A., Park J., Watts W. S.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2556.
107. *Schlögl K., Egger H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 1054.
108. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 86, p. 109.
109. *Watts W. E.* — Ibid., 1967, vol. 10, p. 191.
110. *Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 68.
111. *Rinehart K. L., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
112. *Cais M., Feldkimmel M.* — Tetrahedron Letters, 1961, p. 440.
113. Pat. 3138625 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 61, p. 9530.
114. *Гунзбург А. Г., Семкина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
115. *Seyferth D., Williams G. H.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. L11.
116. *Hallgren J. E., Eschbach C. S., Seyferth D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 2547.
117. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, p. 1020.
118. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
119. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
120. *Rinehart K. L., Kittle P. A., Ellis A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
121. *Little W. F., Eisenthal R.* — Ibid., p. 1577.
122. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, с. 713.
123. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1966, т. 8, с. 181.
124. *Goldberg S. I.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 482.
125. *Rosenblum M.* Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene. Pt. 1. N. Y. etc.: John Wiley and Sons, 1965, p. 67, 95.
126. *Dormond A., Decombe J.* — Compt. rend., 1968, vol. 267C, p. 693.
127. *Rosenblum M., Banerjee A. K., Danieli N.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 316.
128. *Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 512.
129. *Schlögl K., Seiler H.* — Monatsh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 79.
130. *Neuse E. W., Crossland R. K.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 385.
130a. *Salisová M., Solčaničová E., Toma Š.* — Acta Fac. rerum natur. Univ. comen. Chim., 1980, sv. 28, s. 103.
131. *Sugiyama N., Suzuki H., Shioura Y., Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 767.
131a. *Lacan M., Rapic V., Brbot-Saranovic A.* — Croat. chem. acta, 1977, knj. 49, s. 857; РЖХим, 1978, 23Ж411.
132. Pat. 3461287 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, 81541.
133. Pat. 3222373 (USA), 1956; C. A., 1966, vol. 64, 5139.
134. *Huffman J. W., Rabb D. J.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3588.
135. *Omote Y., Kobayashi R., Kashima C., Sugiyama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 3463.
136. *Tirouflet J., Dabard R., Gautheron B.* — Compt. rend., 1963, vol. 256, p. 1315.
137. *Tirouflet J., Gautheron B., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96; РЖХим, 1966, 6Ж417.
138. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2764; РЖХим, 1974, 8Ж471.
139. *Lacau M., Rapic V.* — Croat. chem. acta, 1974, knj. 46, s. 51; РЖХим, 1975, 3Ж401.
140. *Asahara T., Seno M., Mitsuhashi K., Ichikawa Y.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 207.
141. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова И. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 627.
142. *Sugiyama N., Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 1423.
143. *Yamagawa K., Moroe M.* — Chem. and Pharm. Bull., 1974, vol. 22, p. 709.
144. А. с. 400597 (СССР)/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Е. С. и др.; C. A., 1974, vol. 80, p. 48165.
145. Pat. 1320046 (Gr. Brit.), 1973; C. A., 1973, vol. 79, 78966.
146. Pat. 2107657 (BRD), 1971; C. A., 1972, vol. 77, 152358.
147. *Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 362.
148. *Boichard J., Delepine M.* — Compt. rend., 1961, vol. 253, p. 2702.
149. *Boichard J., Tirouflet J.* — Ibid., p. 1337; РЖХим, 1962, 19Ж299.
149a. Pat. 2900401 (USA), 1959; РЖХим, 1960, 82047II.
150. *Boichard J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.

151. Neuse E. W., Koda K. — J. Polym. Sci., 1966, vol. A4, p. 2145.
152. Алиев Л. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 306.
153. Paushkin Ya. M., Vishnyakova T. P., Machus F. F. et al. — J. Polym. Sci., 1969, vol. C8, p. 4297.
154. Pat. 1104691 (Gr. Brit.), 1968; C. A., 1968, vol. 68, 79095.
155. Neuse E. W., Koda K. — J. Macromol. Chem., 1966, vol. 1, p. 595; C. A., 1967, vol. 66, 11197.
156. Falk H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1065. 1081.
157. Abbayes H. — Compt. rend., 1971, vol. 273C. p. 1009. РЖХим, 1972, 5Ж557.
158. Abbayes H., Dabard R. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2111.
159. Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E. — Ibid., 1969, vol. 25, p. 6001.
160. Pat. 861833 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 25981.
161. Richards J. H., Curphey T. J. — Chem. Ind., 1956, S. 1456.
162. Rosenblum M., Woodward R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5443.
163. Carty P., Dove M. F. H. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. 195.
164. Стручков Ю. Т. — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 67.
165. Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л. — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382.
166. Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
167. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1974, vol. 22.
168. Песмеянов А. П., Перевалова Э. Г., Головня Р. В. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 638.
169. Pat. 2852542 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4297.
170. Pat. 3408376 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 4Н4911Н.
171. Petrovitch M. P. — Double-liaisons, 1966, vol. 133, p. 1093; C. A., 1968, vol. 68, 29843.
172. Pat. 3874957 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 5П2371П.
173. Pat. 96227 (Ned.), 1960; C. A., 1962, vol. 57, 13808.
174. Dabard R., Patin H. — Compt. rend., 1966, vol. 263, p. 1153.
- 174a. Sališová M., Toma S., Solčaniová E. — Chem. zvěst., 1980, sv. 34, s. 507.
175. Mekoto Okawara, Yoshinori Takemoto, Hiroshi Kitaoka et al. — Kogyo Kagaku Zasshi, 1962, vol. 65, p. 685; C. A., 1963, vol. 58, 577.
176. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—27, с. 8.
177. Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S., Malkova A. I. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. 271.
178. Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Федун Э. П., Петровский П. В. — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ., № 2. М.: Наука, 1975, с. 98; РЖХим, 1976, 4В112.
179. Yatake K., Ochi H., Arakawa K. — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905.
180. Riemschneider R., Helm D. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
181. Песмеянов А. П., Волькенгау П. А. — ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 262.
182. Barr T. H., Watts W. E. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 861.
183. Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B., Pogrebnyak A. A. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 92, p. 341.
184. Песмеянов А. П., Струнин Б. П. — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 106.
185. Rauson P. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2187.
186. Rapic V., Schlögl K., Steinitz B. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 94, p. 87.
187. Winstead J. A. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1271.
188. Pat. 3387009 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 87191.
189. Bublit D. E., Harris G. H. — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 4, p. 404.
190. Schlögl K., Seiler H. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 68.
191. Тумов А. И., Луцицына Е. С., Шемцова М. П. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
192. Rosenblum M. — Chem. Ind., 1957, S. 72.
193. Jutz C. — Tetrahedron Letters, 1959, p. 1.
194. Pat. 3420865 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 70, 96961.
195. Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., vol. 59, 11553.
196. Furdik C., Toma S., Suchy J., Dzurilla M. — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 719.
197. Sato M., Cono H., Shiga M. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 252.
198. Rauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
199. Pat. 2849469 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4298.
200. Песмеянов А. П., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте Э. А., Малыгина И. Л. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
201. Песмеянов А. П., Волькенгау П. А. — Там же, 1956, т. 111, с. 605.
202. Tainturier G., Tirouflet J. — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 5666; РЖХим, 1965, 21Ж325.
203. Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
204. Falk H., Haller G., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 592.
- 204a. Toma S., Paričiová M., Solčaniová E. — Acta Fac. rerum natur. Univ. comen. Chim., 1978, sv. 26, s. 61; РЖХим, 1979, 7Ж408.
205. Tainturier G., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 600.

206. Schlögl K., Peterik M., Seiler H. — *Monatsh. Chem.*, 1962, Bd. 93, S. 1309.
207. Schlögl K., Fried M. — *Ibid.*, 1964, Bd. 95, S. 558.
208. Schlögl K., Seiler H. — *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 4.
209. Lehner H., Schlögl K. — *Monatsh. Chem.*, 1970, Bd. 101, S. 895.
210. Rausch M. D., Gund T. M. — *J. Organometal. Chem.*, 1970, vol. 24, p. 463.
211. Каленицкий Е. А., Паушкин Я. М. — *ДАН СССР*, 1976, т. 20, с. 333; *РЖХим*, 1976, 19С440.
212. Schlögl K., Peterik M. — *Monatsh. Chem.*, 1962, Bd. 93, S. 1328.
213. Hölter G., Schlögl K. — *Ibid.*, 1967, Bd. 98, S. 603.
214. Bublitz D. E., Rinehart K. L., Jr. — *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 827.
215. Hisatome M., Sakamoto T., Yamakawa K. — *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 107, p. 87.
216. Несмеянов А. И., Дрозд В. И., Сазонова В. А. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1965, с. 1205.
217. Rosenblum M., Howells W. G. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, p. 1167.
217a. Пегодова М. И., Семкина В. И., Кумаев В. А. и др. — *ДАН СССР*, 1977, т. 237, с. 352.
218. Rosenblum M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, p. 4530.
219. Dabard R., Patin H. — *Bull. Soc. chim. France*, 1973, p. 2158.
220. Тома С. — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1969, vol. 34, p. 2235.
221. Rausch M. D. — *J. Org. Chem.*, 1964, vol. 29, p. 1257.
222. Несмеянов А. И., Дрозд В. И., Сазонова В. А. и др. — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1963, с. 667.
223. Rausch M. D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, p. 2080.
224. Morrison I. G., Pauson P. L. — *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 177.
225. McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L. — *J. Chem. Soc. C*, 1967, p. 1847.
226. Hill E. A., Buck I. S. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, p. 4216.
227. Nagai Y., Hooz J., Benkeser R. A. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964, vol. 37, p. 53.
228. Huffman J. W., Cope J. F. — *J. Org. Chem.*, 1971, vol. 36, p. 4068.
229. Schlögl K., Falk H., Haller G. — *Monatsh. Chem.*, 1967, Bd. 98, S. 82.
230. Dixneuf P., Dabard R. — *Bull. Soc. chim. France*, 1969, 2164; *РЖХим*, 1970, 57K11.
231. Dabard R., Dixneuf P. — *Compt. rend.*, 1967, vol. 265, p. 324; *РЖХим*, 1968, 67K415.
232. Haller G., Schlögl K. — *Monatsh. Chem.*, 1967, Bd. 98, S. 2044.
233. Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S. et al. — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 96, p. 275.
234. Carty P., Dove M. F. A. — *Ibid.*, 1971, vol. 28, p. 125.
235. McDonnell J. J., Pochopien D. J. — *J. Org. Chem.*, 1972, vol. 37, p. 4064.
235a. Сосин С. Л., Аутимова Б. А., Ежова Т. М. и др. — *Высокомолекуляр. соединения*, 1976, т. 18, с. 34.
236. Tirouflet J., Mouin I. P., Tainturier G., Dabard R. — *Compt. rend.*, 1963, vol. 256, p. 433.
237. Tainturier G., Tirouflet J. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 595.
238. Ali L. H., Cox A., Kemp T. J. — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, p. 1468.
239. Pat. 861834 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 16565.
240. Pat. 864198 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
241. Тома С., Salisora M. — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 57, p. 199.
242. Turbitt T. D., Watts W. E. — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II*, 1974, p. 185.
243. Тома С., Salisora M. — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 57, p. 191.
244. Masaru Sato, Michinao Koga, Izumi Motoyama, Kazuo Hata. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1970, vol. 43, p. 1142.
245. Furdik M., Elecko P., Kováč S. — *Chem. zvěst.*, 1967, sv. 21, s. 501.
246. Little W. F., Eisenthal R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, p. 1577.
247. Pat. 3313835 (USA), 1967; *изобр. уо* [61, p. 143].
248. Elecko P. — *Chem. zvěst.*, 1969, sv. 23, s. 198.
249. Elecko P., Solcaniova E., Toma S. — *Ibid.*, 1974, sv. 28, s. 396.
250. Elecko P. — *Ibid.*, 1969, sv. 23, s. 212.
251. Toma S., Salisova M., Solcaniova E. — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 90, p. 335.
252. Goldberg S. I., Crowell J. S. — *J. Org. Chem.*, 1964, vol. 29, p. 996.
253. Yamakawa K., Ishibashi N., Arakawa K. — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1964, vol. 12, p. 119.
254. Yamakawa K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S. — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 93, p. 219.
255. Neuse E. W., Quo E., Howells W. G. — *J. Org. Chem.*, 1965, vol. 30, p. 4071.
255a. Коршак В. В., Ежова Т. М., Алексеева В. П., Сосин С. Л. — *ДАН СССР*, 1980, т. 251, с. 1419.
256. Touchard D., Dabard R. — *Compt. rend.*, 1972, vol. 275C, p. 841; *РЖХим*, 1973, 8Ж501.
257. Несмеянов А. И., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б. — *ДАН СССР*, 1961, т. 136, с. 1096.
258. Pat. 2233331 (France), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 59054.

- 258a. Toma S., Federiř J., Solčániová E. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1981, vol. 46, p. 2531.
259. Перевадова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1901.
260. Несмеянов А. А., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 518.
261. Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L. et al. — J. Chem. Soc., 1967, p. 1853.
262. Решетова М. Д., Ярышева Л. М., Перевадова Э. Г., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2196.
263. Masaru Sato, Takehiko Ito, Izumi Motoyama et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976.
264. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 102.
265. Bruce M. I., Stone F. G. A., Thomson B. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 77, p. 77.
266. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
267. Barr T. H., Bolton E. S., Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 5245.
268. Rinehart K. L., Motz K. L. — Chem. Ind., 1957, S. 1150.
269. Dabard R., Plouzenec M. L. — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 3594.
270. Schlögl K., Peterlik M. — Tetrahedron Letters, 1962, p. 573.
271. Bublitz D. E. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 149.
272. Каленников Е. А., Светенко П. Г., Паушкин Я. М. — ДАН БССР, 1976, т. 20, с. 49; РЖХим, 1976, 10Ж473.
273. Bublitz D. E. — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 2381.
274. Tirouflet J., Tainturier G., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 2403; РЖХим, 1965, 21Ж326.
275. Valot H. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1972; РЖХим, 1970, 1С376.
276. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1971, т. 13, с. 298.
277. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. — ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 916.
278. Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 121.
279. Moise C., Monin J. P., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2048; РЖХим, 1972, 24Ж41.
280. Lentzner H. L., Watts W. E. — Chem. Commun., 1970, p. 906.
281. Winstead J. A., McGuire R. R., Cochoy R. E. et al. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 2055.
282. Rinehart K. L., Jr., Bublitz D. E., Gustafson D. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 970.
283. Schlögl K., Falk H., Hofer O. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 624.
284. Brown A. D., Jr., Winstead J. A. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2832.
- 284a. Elečko P., Solčániová E. — Chem. zvěst., 1981, sv. 35, s. 397.
285. Несмеянов А. Н., Рыбническая М. П., Шульгин Г. Б., Толстая М. В. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 1124.
286. Astruc D., Dabard R. — Compt. rend., 1971, vol. 272C, p. 1248; РЖХим, 1971, 16Б357.
287. Pittman C. U., Jr., Suryanarayanan B. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
288. Schlögl K., Falk H. — Angew. Chem., 1964, Bd. 76, S. 570.
- 288a. Майер П. А., Шкляр С. А., Ольдекон Ю. А. — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 2625.
289. Fischer E. O., Seus D. — Ztschr. Naturforsch., 1954, Bd. 9b, S. 386.
290. Rinehart K. L., Curby R. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3290.
291. Rinehart K. L., Curby R. I., Gustafson D. H. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3263.
292. Несмеянов А. Н., Перевадова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1882.
293. Gautheron B., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3370; C. A., 1969, vol. 70, 11793.
294. Dormond A., Decombe J. — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3673; C. A., 1969, vol. 70, 20200.
295. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—12, с. 8.
296. Rubalcaya H. E., Thomson J. B. — Spectrochim. acta, 1962, vol. 18, p. 449.
297. Schlögl K., Fried M. — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
298. Huffman J. W., Asbury R. L. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3941.
299. Dormond A., Ravoux J.-P., Decombe J. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 1152.
300. Gautheron B., Tirouflet J. — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 6443; РЖХим, 1965, 14Ж401.
301. Gautheron B., Leblanc J.-C. — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3629; РЖХим, 1972, 7Ж18.
302. Gautheron B., Leblanc J.-C., Moise C. — Compt. rend., 1970, vol. 271, p. 1394; C. A., 1971, vol. 74, 42462.

303. Gautheron B., Leblanc J.-C. — *Compt. rend.*, 1969, vol. 269, p. 431; РЖХим, 1970, 5Ж26.
304. Dodey P., Gautheron B. — *Compt. rend.*, 1975, vol. 280C, p. 1113; РЖХим, 1975, 22Ж21.
305. Ravoux J.-P., Decombe J. — *Bull. Soc. chim. France*, 1969, p. 146.
306. Decombe J., Dormond A., Ravoux J.-P. — *Compt. rend.*, 1964, vol. 259, p. 4289; Organometal. Compounds, 1965, vol. 6, p. 524.
307. Dormond A., Ravoux J.-P., Decombe J. — *Compt. rend.*, 1966, vol. 262C, p. 940.
308. Falk H., Fröste W. — *Monatsh. Chem.*, 1971, Bd. 102, S. 1259.
309. Rosenblum M., Abbate F. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, p. 4178.
310. Schlögl K., Fried M., Falk H. — *Monatsh. Chem.*, 1964, Bd. 95, S. 576.
311. Uysal H., Gautheron B. — *Compt. rend.*, 1974, vol. 278C, p. 1297; C. A., 1974, vol. 81, 91691.
312. Gautheron B., Tirouflet J. — *Ibid.*, 1967, vol. 265C, p. 273.
313. Gautheron B., Broussier R. — *Ibid.*, 1973, vol. 276C, p. 895; РЖХим, 1973, 16Ж473.
314. Gautheron B. — *Ibid.*, 1968, vol. 267, p. 1359; C. A., 1969, vol. 70, 96033.
315. Abbayes H., Dabard R. — *Ibid.*, 1973, vol. 276C, p. 1763; РЖХим, 1973, 23Ж25.
316. Abbayes H., Dabard R. — *Tetrahedron*, 1975, vol. 31, p. 2141; РЖХим, 1976, 4Ж26.
317. Dormond A., Decombe J. — *Compt. rend.*, 1966, vol. 263, p. 149; C. A., 1966, vol. 65, 13756.
318. Dormond A. — *Ibid.*, 1969, vol. 268C, p. 2102.
319. Cais M., Modiano A., Raveh A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 5607.
320. Rublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J. — *Ibid.*, 1962, vol. 84, p. 1845.
321. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 938.
322. А. с. 184879 (СССР)/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю.: *Опубл. в Б. И.*, 1966, № 16, с. 38.
323. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. — *ДАН СССР*, 1961, т. 138, с. 390.
324. Touchard D., Dabard R. — *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 5005.
- 324a. Benedikt M., Schlögl K. — *Monatsh. Chem.*, 1978, Bd. 109, S. 805.
325. Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J. — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 51, p. 343; РЖХим, 1973, 18Ж31.
326. Tirouflet J., Tainturier G. — *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4177.
- 326a. Davison A., Rudie A. W. — *J. Organometal. Chem.*, 1979, vol. 169, p. 69.
327. Dormond A. — *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 3962; C. A., 1971, vol. 74, 53977.
328. Moise C., Tirouflet J. — *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 2656.
329. Moise C., Tirouflet J. — *Compt. rend.*, 1967, vol. 265, p. 457.
330. Rausch M., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M. — *J. Org. Chem.*, 1958, vol. 23, p. 505.
331. Von Lorkowski H. J., Paunier R. — *J. prakt. Chem.*, 1969, Bd. 311, S. 936.
332. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3И124И.
333. Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Бульон Н. П. — *Тр. Московского ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. М. И. Губкина*, 1967, т. 72, с. 61; РЖХим, 1968, 13Ж519.
334. Bernard M. A., Borel M. M. — *Bull. Soc. chim. France*, 1967, p. 2918; C. A., 1968, vol. 68, p. 2648.
- 334a. Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y. — *Nippon Kadaku kaishi*, 1976, p. 353; C. A., 1976, vol. 85, 21589.
335. Sollott G. P., Howard E. — *J. Org. Chem.*, 1962, vol. 27, p. 4034.
336. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И. и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, с. 706.
337. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Палицын Н. П. — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1963, с. 2051.
338. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Макарова А. И. — *ДАН СССР*, 1966, т. 169, с. 351.
339. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — *J. Organometal. Chem.*, 1965, vol. 4, p. 491.
340. Pat. 3418350 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 87958.
341. Sollott G. P., Peterson W. R. Jr. — *J. Organometal. Chem.*, 1969, vol. 19, p. 143.
342. Sollott G. P., Mertwoy H. E., Portnoy S., Snead J. L. — *J. Org. Chem.*, 1963, vol. 28, p. 1090.
- 342a. Smally A. W. — *Org. Prep. and Procedures*, 1978, vol. 10, p. 195; РЖХим, 1979, 1Ж414.
343. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — *J. Org. Chem.*, 1965, vol. 30, p. 389.
344. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, p. 5054.
345. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — *Ibid.*, p. 6783.
346. Ruf W., Fueller M., Siebert W. — *J. Organometal. Chem.*, 1974, vol. 74, p. C45.
347. Kotz J. C., Post E. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, p. 4503.
348. Kotz J. C., Post E. W. — *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 1661.
349. Neuse E. W. — *J. Macromol. Sci.*, 1968, vol. 2A, p. 751.
350. Knox G. R., Pauson P. L. — *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 692.

351. *Curphey T. J., Santor J. O., Rosenblum M., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5249.
352. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — Advances in Chemistry Series, 1967, vol. 62, p. 532.
353. *Mangravite J. A., Traylor T. C.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4461.
354. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890; *Post E. W., Crimmins T. F.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C17.
355. *Neuse E. W., Trifan D. S.* — Ibid., 1962, vol. 84, p. 1850.
356. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А.* и др. — Нефтехимия, 1963, т. 3, с. 280.
357. *Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Соколинская Т. А.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3685.
358. *Asano R., Moritani I., Sonoda A.* et al. — Chem. Commun., 1970, p. 1293.
359. *Asano R., Moritani I., Fujiwara Y., Teranishi S.* — J. Chem. Soc., 1971, p. 3691.
360. *Hawthorne M. F.* — J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 363; *Spilners I. J.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
361. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Витт С. В.* и др. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 99.
362. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М., Крынкина Ю. К.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 945.
363. А. с. 187806 (СССР)/ *Несмеянов А. Н., Палицын Н. П., Малахов В. И.* и др.; С. А., 1967, vol. 67, 11593.
364. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М., Крынкина Ю. К.* — ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 868.
365. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Там же, 1956, т. 109, с. 543.
366. *Astruc D., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 111, p. 339.
367. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 307.
368. *Goldberg S. I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3022.
369. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Федин Э. И.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 875.
370. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — Chem. Ind., 1963, S. 860.
371. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — J. Polym. Sci., 1964, vol. B2, p. 295.
372. *Neuse E. W.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 3312.
373. *Astruc D., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2571.
374. *Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 79.
375. *Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R.* — Ibid., 1976, vol. 110, p. 91.
376. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — Chem. Commun., 1972, p. 947.
377. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1966, p. 251.
- 377a. *Norris W. P.* — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 2200.
- 377b. *Боев В. П., Домбровский А. В.* — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2038.
378. *Cais M., Eisenstadt A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
379. *Kerber R. C., Ehntholt D. J.* — Synthesis, 1970, p. 449, 459.
380. *Kane-Magwire L. A. P., Mansfield C. A.* — Chem. Commun., 1973, p. 540.
- 380a. *Боев В. П., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 563.
381. А. с. 210160 (СССР), 1366/ *Несмеянов А. Н., Палицын Н. П., Кочеткова Н. С.; С. А.*, 1968, vol. 69, 44026.
382. Пат. 1305312 (France), 1962; *Organometal. Compounds*, 1963, N 4, p. 974.
383. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 800.
384. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 242.
385. Пат. 3100216 (USA), 1963; С. А., 1964, vol. 60, 562.
386. Пат. 3108128 (USA), 1963; *Johnson J. C. Metallocene Technology* (Chem. Technol. Rev.; N 11). Park Ridge, N. Y.; L.: Royce Data Corp., 1973, p. 243.
387. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 117, с. 92.
388. *Kwei K. P. S., Luongo J. P.* — Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr., 1967, vol. 8, p. 588; С. А., 1967, vol. 67, 11881.
- 388a. *Твердохлебов В. П., Васильева П. Ю., Поляков Б. В.* и др. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 146.
- 388b. *Майер Н. А., Шкляр С. А.* — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 702.
389. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. J., Shul'pin G. B.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 279.
390. *Dolby R., Robinson B. H.* — Chem. Commun., 1970, p. 1058.
391. *Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А., Панкова И. А., Соколовский Я. Ш.* — ЖОХ, 1976, р. 46, с. 1612.
392. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А.* и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. М. И. Губкина, 1963, т. 44, с. 15.
393. *Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Соколинская Т. А.* и др. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 2730.
394. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 1469.
395. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кумолова М. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, p. 2642.
396. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1381, 1853.
397. *Bilow N., Landis A. L.* — J. Polym. Sci., 1969, vol. 7A, p. 2719.
398. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чурапов С. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 335.

399. Нефедов В. А., Тарькина Л. К. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2012.
400. Несмеянов Пик. А., Реутов О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
401. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
402. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2263; Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Вильчевская В. Д. и др. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1090.
403. Chen Y.-H., Fernandez-Refojo M., Cassidy H. G. — J. Polym. Sci., 1959, vol. 40, p. 433.
404. Hauser C. R., Lindsay K. J. — J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 382.
405. Lindsay J. K., Hauser C. G. — Ibid., 1957, vol. 22, p. 355.
406. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 73.
407. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Макаров Г. Г. — ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1517.
- 407a. Herrmann R., Ugi I. — Angew. Chem., 1979, Bd. 91, S. 1023.
408. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устынчук Ю. А. — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331.
409. Шиловцева Л. С., Перевалова Э. Г., Нефедов В. А., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2239.
410. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Пономаренко А. А. — Там же, 1967, с. 171.
411. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С. — Там же, 1962, с. 1767.
412. Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E. et al. — J. Chem. Soc. C., 1967, p. 1851.
413. Dixneuf P., Dabard R. — Compt. rend., 1968, vol. 266C, p. 1244.
414. Dabard R., Dixneuf P. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 2158.
415. Dixneuf P. — Compt. rend., 1969, vol. 269C, p. 424.
416. Dixneuf P. These doct. sci. phys. Univ. Rennes, 1971, p. 156; РЖХим, 1975, 22Ж347.
417. Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., C., 1967, p. 1842.
418. Slocum D. W., Engelmann T. R. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 4101.
419. Dixneuf P., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2838.
420. Hauser C. R., Pruett R. L., Mashburn T. A. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1800.
421. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 44.
422. Osgerby J. M., Pauson P. L. — Chem. Ind., 1958, S. 1144.
423. Osgerby J. M., Pauson P. L. — Ibid., S. 196.
424. Lendnicher D., Lindsay J. K., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 653.
425. Nesmeyanov A. N., Kursanov D. N., Setkina V. N. et al. — Tetrahedron Letters, 1961, p. 41.
426. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. И. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1932.
427. Якушин Ф. С., Сеткина В. И., Яковлева Е. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 206.
428. Быкова Е. В., Якушин Ф. С., Сеткина В. И. и др. — Там же, 1973, с. 1398.
429. Курсанов Д. Н., Парнес З. И. — ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 315.
- 429a. Сеткина В. И., Курсанов Д. Н. — Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1729.
430. Pavlik I., Subrt J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1967, vol. 32, p. 76.
- 430a. Сеткина В. И., Орлова Т. Ю. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2399.
431. Быкова Е. В., Сеткина В. И., Курсанов Д. Н. — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 352.
- 431a. Lippincott E. R., Nelson R. D. — Spectrochim. acta, 1958, vol. 10, p. 301.
- 431b. Марьин В. П., Дружков О. Н., Андрианов Ю. А. и др. — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 1830.
- 431в. Nurgalieva G. A., Nekrasov Yu. S., Zagorevskii D. V., Kursanov D. N. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 202, p. 77.
432. Ichikawa M., Soma M., Inishi T., Tamuru K. — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
433. Курсанов Д. Н., Сеткина В. И., Нефедова М. И., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2218.
434. Нефедова М. И., Сеткина В. И., Перевалова Э. Г. и др. — В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту, II, 1965, № 3, с. 69.
435. Нефедова М. И., Курсанов Д. Н., Сеткина В. И. и др. — ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 374.
436. Сеткина В. И., Кислякова И. В., Кочеткова Н. С. и др. — Там же, 1968, т. 178, с. 419.
437. Mangravite J. A., Traylor T. G. — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4457.
438. Курсанов Д. Н., Сеткина В. И., Федин Э. И. и др. — ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 339.
439. Курсанов Д. И., Сеткина В. И., Хатами А. И., Нефедова М. И. — Там же, 1972, т. 207, с. 111.
440. Нефедова М. И. Дис. . . канд. хим. наук. М.: ИХЭОС АН СССР, 1967.
- 440a. Slocum D. W., Beach D. L., Ernst C. R. et al. — Chem. Commun., 1980, N 22, p. 1043.
- 440b. Лосилкина В. И., Баранецкая И. К., Вильчевская В. Д. — ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 883.
441. Lauer W. M., Stedman G. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 6439.
442. Satchell D. P. N. — J. Chem. Soc., 1956, p. 3911.
443. Eaborn C., Taylor R. — Ibid., 1961, p. 2388.

444. Rausch M. D., Siegel A. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 17, p. 117.
445. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Нефедова М. Н. и др. — ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 1349.
446. Cerichelli G., Illuminati G., Ortaggi G., Giuliani A. M. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 357.
447. Rausch M. D., Vogel M., Rosenberg H. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
448. Perevalova E. G., Nikitina T. V. — Organometal. React., 1972, vol. 4, p. 242.
449. Floris B., Illuminati G. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 168, p. 203.
450. Rausch M. D., Klemann L. P., Siegel A. et al. — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1973, vol. 3, p. 193.
451. Roling P. V., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.
- 451a. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 727.
Боев В. И., Домбровский А. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1789.
- 451б. Roberts R. M. G., Silver J., Morrison I. E. G. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 209, p. 385.
452. Mayo D. W., Ghaw P. D., Rausch M. D. — Chem. and Ind., 1957, p. 1388.
453. Schaaf R. L., Lenk C. T. — J. Chem. and Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 103.
454. Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
455. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А. — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439.
- 455a. Osborne A. G., Whiteley R. H. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 162, p. 79.
456. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2844; Несмеянов А. Н., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Редкин А. И. — Там же, 1979, с. 2050.
457. Goldberg S. L., Keith L. H., Prokorov T. S. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
458. Elschenbroich C., Cais C. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
459. Pat. 1499653 (France), 1967; C. A., 1968, vol. 69, 77449.
460. Rausch M. D., Clappenelli D. J. — J. Organometal. Chem., 1963, vol. 10, p. 127.
461. Marr G., White T. M. — J. Chem. Soc. C., 1970, p. 1789.
462. Halasa A. F., Tate D. P. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
463. West R. — In: Polyamine-chelated alkali metal compounds: Symp., 164th Meet. Amer. Chem. Soc. N. Y., 1972. Wash., 1974, p. 211; РЖХим, 1975, 18Ж356.
464. Pat. 3509188 (USA), 1970; Organometal. Compounds, 1970, vol. 17, p. 1007.
465. Schlögl K., Fried M. — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 537.
466. Bishop J. J., Davison A., Kolcher M. L. et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 241.
- 466a. Walczak M., Walczak K., Mink R. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 6382.
467. Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, p. 482.
468. Нефедов В. А. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 1954.
469. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
470. Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J. — Ibid., 1970, vol. 24, p. 469.
471. Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
472. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — Chem. and Ind., 1964, p. 1831.
473. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
474. Bolton E. S., Pauson P. L., Sandu M. A., Watts W. E. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2260; Slocum D. W., Engelmann T. R., Jennings C. A. — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
475. Booth D. J., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. C., 1971, p. 3341.
476. Booth D. J., Rockett B. W., Ronayne J. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 44, p. C29.
477. Slocum D. W., Stonemark F. E. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
478. Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E. — Chem. Commun., 1974, p. 967.
479. Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1867.
480. Marr G., Ronayne J. — Chem. Commun. D, 1970, p. 350.
481. Marr G., Ronayne J. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
482. Alper H. — Ibid., 1974, vol. 80, p. C29; Kasahara A., Izumi T., Maemyra M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1878; Gaunt J. C., Shaw B. L. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 511; Sokolov V. I., Troitskaja L. L., Reutov O. A. — Ibid., 1977, vol. 133, p. C28.
- 482a. Nonoyama M. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1976, vol. 12, p. 709; Nonoyama M. — Ibid., 1978, vol. 14, p. 337; Sugimoto M., Nonoyama M. — Ibid., 1979, vol. 15, p. 405; Nonoyama M., Sugimoto M. — Inorg. chim. acta, 1979, vol. 35, p. 131.
483. Crawford S. S., Firestein G., Kaesz H. D. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. C57; Crawford S. S., Kaesz H. D. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3193; Crawford S. S., Knobler C. B., Kaesz H. D. — Ibid., p. 3201.
484. Дядченко В. П. Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
485. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова И. С. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598.
486. Sollot G. P., Peterson W. R., Jr. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 1506.

487. *Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2726.
488. *Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C.* — Chem. and Eng. News, 1962, vol. 40, p. 48.
489. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головя Р. В.* — ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 539.
490. *Broadhead G. D., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1955, p. 367.
491. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron, 1964, vol. 20, p. 791.
492. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головя Р. В., Шиловецца Л. С.* — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.
493. *Franz M.* — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427.
494. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 952.
495. *Little W. F., Lynn K. N., Williams R.* — Ibid., 1963, vol. 85, p. 3055.
496. *Little W. F., Mielsen B., Williams R.* — Chem. Ind., 1964, S. 195.
497. *Little W. F., Reilley C. N., Johnson J. D. et al.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 1376.
- 497a. *Bitterwolf T. A., Ling A. C.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 141, p. 355.
498. *Weinmayr V.* — Ibid., 1955, vol. 77, p. 3012.
499. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН. 1961, с. 77.
500. *Берлин А. А., Лугоноцкий Б. И., Парини В. П.* — Высокомолекуляр. соединения, 1963, т. 5, с. 330.
501. *Little W. F., Clark A. K.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1979.
502. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron Letters, 1963, p. 385.
503. *Mason J. G., Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4206.
504. *Kamezawa N.* — J. Magn. Reson., 1973, vol. 11, p. 88.
505. *Toma S., Solcaniova E., Maholanyiova A.* — Chem. zvěst., 1975, sv. 29, s. 526.
506. *Little W. F., Clark A. K.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 713.
507. *Perjessy A., Toma S.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 533.
508. *Nesmeyanov A. N.* — Proc. roy. Soc. (London), 1958, vol. 246A, p. 495.
509. *Toma S., Perjessy A.* — Chem. svěst., 1969, sv. 23, s. 343.
510. *Shih S.-C., Sung H.-T., Li F.-C.* — KoHsueh T'ung Pao, 1965, p. 78; C. A., 1965, vol. 63, 13314.
511. *Egger H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
512. *Roberts D. T., Jr., Little W. F., Bursey M. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4917.
- 512a. *Kasahara A., Izumi T., Umezawa H.* — Chem. Lett., 1980, p. 1039; РЖХим, 1981, 9Ж371.
513. *Traylor T. G., Ware J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 2304.
514. *Simionescu Cr., Lixandru T., Tataru L., Mazilu I.* — I. Organometal. Chem., 1974, vol. 73, p. 375.
515. *Rausch M. D.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
516. *Lee C. C., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
517. *Берлин А. А., Кострома Т. В.* — Высокомолекуляр. соединения; гетероцепные высокомолекулярные соединения, 1964, с. 53; РЖХим, 1965, 5С265.
518. *Ушенко И. К., Жигарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
519. *Ушенко И. К.* — В кн.: Сборник научных работ профессорско-преподавательского состава и аспирантов Киевского торгово-экономического института. Киев, 1969, с. 258; C. A., 1972, vol. 76, 87125.
520. *Kimura M., Fukui S., Kuroki N., Konishi K.* — Koguo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 297; C. A., 1966, vol. 65, 9058.
521. *Котрелев В. Н., Калинина С. П., Кузнецова Г. И.* — Пласт. массы, 1961, с. 24.
522. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Кессель Л. В.* — Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1975, с. 51; РЖХим, 1975, 21Ж368.
523. *Vozak R. E., Rinehart K. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1589.
524. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Симукова Н. А.* и др. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 851.
525. *Toma S., Solcaniova E., Maholanyiova A., Lesko J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1975, vol. 40, p. 1629.
526. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, с. 1844.
527. *Несмеянов Ник. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
528. *Hoshi Y., Akiyama T., Sugimori A.* — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1485.
529. *Pausacker K. H.* — Austral. J. Chem., 1958, vol. 11, p. 509.
530. *Vozak R. E.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 610.
531. *Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Бакуев Ю. И.* — ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 1402.
532. *Nesmeyanow A. N., Perewalowa E. G., Jurjewa L. P.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2729.
533. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберга К. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
534. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И.* — Там же, с. 2241.

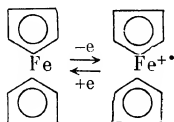
535. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1377.
536. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Какурина Л. Н. — Там же, 1964, с. 1897.
537. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П. — Там же, 1965, с. 907.
538. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Гостеева Г. Н. — Там же, 1966, с. 1467.
539. Несмеянов А. И., Юрьева Л. П., Перевалова Э. Г. — Там же, 1967, с. 578.
540. Дворяничева Г. Г., Шейнкер Ю. П., Юрьева Л. П., Несмеянов А. И. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 873.
541. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 909.
542. Юрьева Л. П. Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1963.
543. Koyata K., Suzuki T., Tsutsumi Sh. — Tetrahedron Letters, 1965, p. 627.
544. Несмеянов А. И., Лубович А. А., Юрьева Л. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 935.

ФЕРРОЦЕНИЙ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В данной главе сначала рассмотрены методы синтеза солей ферроценния, их физические и химические свойства, а затем описаны электрохимические свойства ферроцена и его производных.

1. ОКИСЛЕНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ФЕРРОЦЕННИЯ ¹

Ферроцен и многие его производные легко окисляются по атому железа, давая соответствующие однозарядные катион-радикальные частицы — ферроценний и замещенные ферроценнии.



Процесс окисления обратим и протекает без заметных изменений в геометрии катион-радикальной частицы по сравнению с исходной нейтральной молекулой (о строении катиона ферроценния см. во Введении). Соли ферроценния выделены в кристаллическом состоянии только с комплексными анионами. Они подробно исследованы физико-химическими методами.

Спектральные, а также структурные исследования позволяют считать, что как в кристаллах, так и в растворах ионы ферроценния присутствуют как независимые частицы, взаимодействующие с противоионами и молекулами среды на ван-дер-ваальсовых расстояниях. Такое положение в общем не является неожиданным, так как атом железа в системе ферроцен—ферроценний является координационно насыщенным, а электрон при окислении ферроцена в ферроценний удаляется с несвязывающей молекулярной орбитали (преимущественно *d*-типа).

Пара ферроцен—ферроценний, $\text{Cp}_2\text{Fe}—\text{Cp}_2\text{Fe}^+$, а также многочисленные замещенные ферроценнии оказались чрезвычайно ценными объектами исследования практически всеми современными физико-химическими методами. Этому способствовали устойчивость системы ферроцен—ферроценний и относительная легкость оперирования с этими соединениями. В связи с нуждами и возможностями того или иного физического метода требовались различные производные ферроцена или даже серии производных, что привело к синтезу многочисленных солей ферроценний, часто очень близких химически. Реакции же этих солей, естественно, не исследовались.

Таким образом, основное место в современной химии ферроценниевых солей занимает их синтез, а также различные исследования динамики окислительно-восстановительных процессов в гомо- и гетеромолекулярных системах ферроцен—ферроценний. Недавно электрохимическим методом в растворах были получены двухзарядный катион $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}^{2+}$ [1] и монозарядный анион-радикал $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^-$ [2]. Химическим путем эти частицы пока не получены, и соответствующие им твердые солеобразные комплексы не выделены.

¹ Этот раздел написан кандидатом химических наук Д. А. Леменинским.

Далее рассматриваются методы синтеза и свойства солей ферроцения и замещенных ферроцениев.

Окисление ферроцена до катиона ферроцения легко протекает в кислой среде при действии кислорода воздуха [3—10]. Полагают, что окислению подвергается искаженная протонированная структура ферроцепового сэндвича. Протонирование ферроцена является важной стадией и при использовании других окислителей. Ферроцен легко окисляется концентрированной серной кислотой [9, 10], разбавленными растворами хромовой кислоты (скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации водородных ионов [11]) и азотной кислотой [12]. В кислой среде окисление протекает также под действием хинонов и хлоранила [4, 13—17].

Твердые соли ферроцения с простыми анионами (Hal^- , CN^- , SCN^- и др.), являющимися сильными нуклеофилами, получить не удастся. В присутствии этих анионов обычно происходит разрушение части ферроцеповых ядер и образуются соли с комплексными анионами. Эти же соли образуются при действии на ферроцен, например, галогенов [18—20]. В реакциях с молекулярным иодом образуются соли с различными полииодид-анионами [20а]. Использование полярных растворителей и УФ-облучение реакционных смесей способствуют переносу электрона от молекулы ферроцена к молекулам пода [18].

Легкость отрыва электрона от молекулы ферроцена обуславливает возможность получения катиона ферроцения под действием самых разнообразных неорганических и органических молекул: солей серебра [15, 21], солей церия и меди [15, 21, 22], солей ртути [23—26]. Очень удобными окислителями являются соли железа: FeCl_3 , FeBr_3 [15, 19, 25, 27—29], а также $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [30]. Реакции хлоридов железа с ферроценом — удобный метод получения тетрахлорферрата ферроцения $\text{Cr}_2\text{Fe}^+\text{FeCl}_4^-$ — одной из наиболее устойчивых солей ферроцения [26]. В присутствии избытка ферроцена удастся выделить соли с комплексными анионами двухвалентного железа $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+[\text{FeX}_4]^-$ [19, 31, 32]. При действии на ферроцен HAuCl_4 быстро и с практически количественным выходом образуется хлораурат ферроцения $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ [33].

Соли ферроцения с комплексными анионами получают при окислении ферроцена кислородом воздуха в присутствии галогенидов элементов самой различной природы: PCl_3 , AsX_3 , SbCl_3 , MePCl_2 , PhPCl_2 , MeAsX_2 , Me_2AsCl , PhAsCl_2 , MeSbCl_2 [34], $(\text{PhCN})_3\text{PdCl}_2$ [35] и др. В результате этих реакций выделены соли с анионами: GaCl_4^- [15], BPh_4^- [16], PtCl_6^{2-} [14], $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ [36], PdCl_3^- [35], BiCl_4^- [34]. Показано, что если реакции проводить в присутствии H_2O_2 , то всегда образуются $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+[\text{FeX}_4]^-$ [34].

Реакции с некоторыми органическими катионами и молекулами приводят к образованию ферроцениевых солей с высокими выходами, например с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ [37], 2,3-дихлор-5,6-дицианохиноном [38], а также тетрацианохинодиметаном и тетрацианэтиленом в среде сильно полярных или протонодонорных растворителей [39, 40]. Окисление протекает под действием трихлор- и трифторуксусных кислот [41], а также перекисных органических радикалов [42, 43], перекиси водорода в кислой среде [29] и в условиях энзимного катализа [44]. Другие органические акцепторные молекулы, например Ph_3CCl [25], CCl_4 , CHCl_3 и гексахлорциклопентадиен, также могут быть использованы в качестве окислителей [45, 46].

Процесс переноса электрона на молекулы галогенуглеводородов ускоряется облучением. Так, окисление ферроцена в ферроцений наблюдается спектрофотометрически при облучении растворов ферроцена в самых разнообразных органических растворителях [47—49]. Реакция начинается с фотохимического переноса электрона и образования ион-радикальной пары. Дальнейшие превращения весьма сложны и неоднозначны. Единственный устойчивый продукт, который удается выделить в этих процессах, — $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+[\text{FeCl}_4]^-$.

В настоящее время соли ферроцения находят широкое применение в качестве мягкого одноэлектронного окислителя в самых различных областях химии (см. гл. 18), в первую очередь при исследовании превращений органических и металлокомплексных соединений, а также во многих физико-химических исследованиях. Как уже отмечалось, в кристаллическом состоянии выделены соли с комплексными анионами. Из водных растворов могут быть осаждены соли с анионами HgJ_4^{2-} , BiJ_4^- [51], $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2^-$ [51, 52], GaCl_4^- [15], J_3^- [53], молибдат-ионом [54], а также тетрафенилборат-ионом [16, 55]. Наиболее часто используются соли со следующими анионами: FeCl_4^- [27], PF_6^- [9, 10, 37], ClO_4^- [50], BF_4^- [4, 14, 56—58], $(\text{Cl}_3\text{CCOOH})_2 \cdot (\text{Cl}_3\text{CCOO})^-$ [9, 10], а также пикрат-ионом [15, 16]. (Синтезы этих солей см. в указанных работах.) Описано получение трихлорацетата ферроцения [58a]. В твердом состоянии перечисленные выше соли ферроцения сохраняются на воздухе без особых предосторожностей в течение длительного времени.

В растворах устойчивость солей заметно ниже. Наиболее устойчивы водные растворы солей. В органических растворителях (ROH , CH_2Cl_2 , MeCN , Me_2CO , MeNO_2 , Me_2SO и TGF) происходит медленное сольволитическое разложение солей с разрушением сэндвичевой системы ферроцена. В зависимости от природы и степени очистки растворителя процесс разложения становится заметным через несколько часов или даже минут. Образующиеся при этом органические осколки восстанавливают часть катиона ферроцения до ферроцена [58—60]. В растворах соли ферроцения разрушаются кислородом [60a].

Для катиона ферроцения нехарактерно образование прочных комплексов с электронодонорными лигандами любого типа. Попытки получить такие комплексы либо не приводят к успеху, либо же имеют своим следствием полное разрушение сэндвичевой системы ферроцена с потерей циклопентадиенильных лигандов. Например, к такому результату приводит действие на соли ферроцения самых разнообразных органических молекул хелатообразующего типа [17, 58, 61]. В то же время неоднократно отмечалось образование слабо ассоциированных соединений катиона ферроцения с некоторыми ионами и молекулами [5, 59, 62—64]. Строение этих ассоциатов надежно не установлено. Измерены константы ассоциации ферроцений-катиона со следующими анионами и молекулами: CH_3COO^- [65], Cl^- [66—69], J_3^- [70], ClO_4^- [64, 66], SCN^- [66, 71], $\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ [72], NO_2^- [5], замещенные этилендиамины [73].

Неясным остается вопрос о возможности синтеза в индивидуальном состоянии гидроокиси ферроцения Cr_2FeOH . Отмечалось, что взаимодействие катиона ферроцения с гидроксид-ионом в мягких условиях приводит к образованию желтого осадка, предположительный состав которого Cr_2FeOH [6, 55, 74]. Однако установить точный состав и строение продуктов реакции не удалось. Известно только, что экстракция этого осадка практически любыми органическими растворителями или возгонка приводит к выделению неокисленного ферроцена с высоким выходом [4, 5, 52], т. е. в конечном итоге гидроксид-ион является восстановителем по отношению к ферроцениевому иону.

Окисление ферроцена в ферроцений и обратный процесс восстановления ферроцения в ферроцен протекают с очень высокими выходами под действием самых разнообразных химических реагентов, а также электрохимически (см. раздел II данной главы).

Очень эффективными и удобными восстановителями являются неорганические ионы J_n^- [5], CN^- [14], SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [75], а также соли SnCl_2 [15, 76] и FeCl_2 [77]. Из органических соединений можно отметить аскорбиновую кислоту [4], фенилгидразин [78], диэтиламин [27], ионы алкил- и арилмеркаптида [79], магнийорганические соединения [27], а также другие ферроценовые производные [80], которые вступают в обменные окислительно-восстановительные процессы.

Описан синтез довольно большого числа солей ферроцена, содержащих различные заместители в циклопентадиенильных кольцах. Синтез этих соединений в основном определялся интересами спектральных и структурных исследований, а также был связан с выяснением вопросов влияния заместителей на окислительно-восстановительные свойства ферроценового ядра. Отмечается, что независимо от природы заместителей соли замещенных ферроцениев по сравнению с ферроцением получаются с более низкими выходами, трудней выделяются из растворов, менее устойчивы на воздухе и хуже сохраняются.

Наиболее универсальными окислителями, пригодными для синтеза солей ферроцениев с практически любыми заместителями в циклопентадиенильных кольцах, являются AgBF_4 , HAuCl_4 , тетрацианхинодиметан (TCNQ). Прямым действием этих реагентов получены борфториды метил-, фенил-, 1,1'-(1-оксотриметилеи)- и 1,2-(1-оксотриметилеи)ферроцениев [81], а также хлораураны монозамещенных ферроцениев $[\text{RC}_{10}\text{H}_9\text{Fe}]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot 1/3\text{Au}^0$, где $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{MeCO}, \text{PhCO}, \text{COOMe}$ [33]. (При $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{COOMe}$ металлическое золото в этих солях может быть удалено промыванием их царской водкой.)

Производные ферроцена, содержащие несколько акцепторных заместителей, окислить таким способом не удается. Например, пзомерные диацетилферроцены не окисляются AgBF_4 [81]. Высокой устойчивостью к окислению обладают полигалогенированные производные ферроценов $\text{C}_{10}\text{H}_{10-n}\text{Hal}_n\text{Fe}$ [12]. Наоборот, соединения с донорными заместителями, например с алкильными группами, окисляются значительно легче ферроцена [82]. Тетрацианхинодиметан был использован для получения солей декаметилферроцена [83, 84], 1,1'-триметиленферроцена [85] и солей диферроцилена $(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2$ [86]. Проведено рентгеноструктурное исследование этих солей. 1,1'-Триметиленферроцен, декаметилферроцен, 1,1'-диметилферроцен и незамещенный ферроцен оказались наиболее интересными объектами при исследовании различных вопросов структурного и электронного строения солей ферроцениев. В частности, для катиона 1,1'-триметиленферроцена была выделена кристаллическая соль с радикал-анионом тетрацианэтилена [87].

С целью изучения кинетики и механизма электронного переноса в системах ферроцен/ферроцений были исследованы окислительно-восстановительные процессы, протекающие между различными замещенными окисленными и неокисленными ферроценами, а также неокисленными ферроценами и солями Fe^{3+} и Ce^{4+} [88]. В растворах были получены катионы: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}-n)_2]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Bu}-n]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Ph}]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{OH}]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{J}]^+$ и $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}]^+$. Было установлено, что процесс электронного переноса является внешнесферным. Отмечается также, что твердые соли замещенных ферроцениев неустойчивы.

Описана серия внутренних солей ферроцениев. Соли этого типа были получены из карбоновых кислот ферроценового ряда и из ферроциенильных производных бора. Так, фотохимическим переносом электрона от этих кислот к молекуле N_2O или действием других окислителей были получены следующие внутренние соли ферроцениев: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ ($n=1$ [89], $n=2 \div 4$ [90, 91]), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOO}^-$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COO}^-$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{C} \equiv \text{CCOO}^-$ [92]. Атом железа в этих солях может быть восстановлен в двухвалентное состояние действием раствора TiCl_3 . Очень лабильные соединения получены на основе производных бора $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{B}^-\text{Ph}_3$ [93].

Синтезирован ряд биядерных ферроциенильных комплексов, которые затем были окислены в моно- и диядерные катионы. Соответствующие соли с этими катионами выделены и охарактеризованы, исследованы их электронные, колебательные, мессбауэровские, ЯМР- и ЭПР-спектры. Результаты этих исследований использовались при анализе электронного строе-

ния комплексов. Ключевыми и одновременно очень сложными являются вопросы о степени и механизме делокализации положительного заряда, о механизме делокализации плотности неспаренного электрона в структурах с нечетным числом электронов и вопрос о возможности протекания внутримолекулярного окислительно-восстановительного обмена в последних структурах, являющихся производными железа со смешанными валентностями Fe^{2+} и Fe^{3+} . Конечная цель такого анализа состоит в выборе предпочтительной модели электронного строения таких соединений. Одна из моделей рассматривает делокализацию электронной плотности только через систему мостиковых лигандов, другая же в качестве основного рассматривает прямое взаимодействие металл—металл. Подробное обсуждение этих проблем выходит за рамки тех, которым посвящена эта книга.

Синтез солей моно- и дизарядных катионов диферроценила, $\text{Fc}-\text{Fc}$, [86, 94—98] и диферроценилена, $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Fe}_2$ (другое название *бис*-(фульвален)-дизелезо), [86, 95, 98—101] был проведен действием бензохинона в присутствии эфира BF_3 , действием бензохинона в присутствии пикриновой кислоты или действием тетрацианхинодимертана, при этом выделены соли с анионами BF_4^- , $\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3^-$ и TCNQ^- . Принципиальное различие между монозарядными катионами диферроценила и диферроценилена состоит в том, что первый комплекс содержит два разновалентных атома железа: Fe^{2+} и Fe^{3+} , в то время как в монокатионе диферроценилена оба атома железа одинаковы и находятся в промежуточном валентном состоянии [95, 98—101]. Такая же, как в диферроценилене, картина наблюдается и для монокаатионов 1',6'-диодидиферроценила [103] и [2,2]диферроценофан-1,13-дипина, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2$ [102].

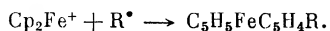
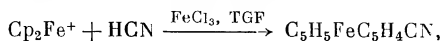
Необычно легкое окисление ферроценовой системы под действием протонов было обнаружено для [1,1]ферроценофана, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2$. Реакция сопровождается выделением водорода. Полагают, что причиной ее легкого протекания является пространственная сближенность двух присоединившихся протонов и возможность их отщепления в виде H_2 [104]. Окисление ферроценов протоном наблюдалось также при изучении изотопного обмена водородов Sr -колец на дейтерий (см. гл. 3, раздел I) и при исследовании протонирования ферроценов [104].

Из систем, содержащих более двух ферроценовых ядер в одной молекуле, исследовано окисление изомерных триферроценилбензолов и *мезо*-тетраферроценилпорфирина и его медных комплексов. Триферроценилбензолы окисляли 2,3-дихлор-5,6-дицианохиноном, при этом было установлено, что независимо от соотношения реагентов всегда образуются молекулы, содержащие только окисленные или же только неокисленные ферроценовые ядра [105]. Тетраферроценилпорфирины окисляли иодом или бензохиноном. В этом случае получают только соединения, содержащие атомы железа различной валентности [106].

Окисление ферроцена в ферроценний происходит как побочная реакция при электрофильном замещении водородов в ферроцене (см. гл. 3, разделы I—IV и VI). Из-за легкой окисляемости ферроцена не удается осуществить некоторые реакции электрофильного замещения водородов (нитрование, галогенирование, азосочетание). Соли ферроценния не вступают в реакции электрофильного замещения водорода Sr -колец.

Взаимодействие солей ферроценниев с нуклеофильными реагентами приводит обычно к восстановлению катиона в нейтральную молекулу или к разрушению ферроценовой системы, как следует из изложенного выше.

Замещение водородов Sr -колец в ферроценниях осуществляется при действии раствора HCN в тетрагидрофуране и при реакции ферроценниев со свободными радикалами.



Реакции замещения водорода сопровождаются восстановлением ферроценовой системы в ферроценовую (см. гл. 3, разделы VII и VIII). Возможно, что при этих реакциях реагент сначала атакует атом железа, а потом происходит миграция в Cr -кольцо («рикошетное» замещение). Выказано предположение [93], что по такой же схеме происходит миграция фенила от бора в незамещенное Cr -кольцо при нагревании трифенилферроценийбората (см. также гл. 16).

Получение борфторида ферроцения [14, 56]. а) 1 ммоль ферроцена и 2 ммоль бензохинона растворяют в 60 мл диэтилового эфира, добавляют 4 ммоль водной 50%-ной HBF_4 . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. б) В бензольный раствор 1 ммоль ферроцена и 2 ммоль бензохинона пропускают газообразный BF_3 в течение 5—10 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом и осаждают из раствора в нитрометане добавлением эфира или этилацетата. Выход 80—90%.

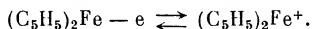
Получение гексафторфосфата ферроцения [10, 37]. а) Ферроцен (или замещенный ферроцен) растворяют в конц. H_2SO_4 и полученный раствор разбавляют водой при эффективном охлаждении. Раствор фильтруют и к нему добавляют насыщенный водный раствор NH_4PF_6 . Соль ферроцения сразу же осаждается из раствора. Дополнительная очистка не требуется. б) Смешивают растворы ферроцена и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ в CH_2Cl_2 , взятые в эквивалентных количествах. Мгновенно осаждается гексафторфосфат ферроцения. Выход более 90%.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ²

А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРЫ ФЕРРОЦЕН—КАТИОН ФЕРРОЦЕНИЯ

Пара ферроцен—катион ферроцения в гомогенных условиях является одной из наиболее высокообратимых окислительно-восстановительных систем. Электронный обмен между окисленной и восстановленной формами в этой системе носит внешнесферный характер и происходит с очень большой скоростью, значительно превышающей скорость электронного обмена в таких быстро обменивающихся системах, как, например, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [107]. Это означает, что при переходе от восстановленной к окисленной форме не должно происходить существенных изменений координационных сфер и геометрии комплекса. Действительно, рентгеноструктурные исследования показали [108], что катион ферроцения, так же как и ферроцен, имеет сэндвичевое строение с близкими по величине длинами связей и валентными углами.

В соответствии с приведенными свойствами указанной системы электрохимическая реакция ферроцена состоит в обратимом переносе одного электрона. Продуктом реакции является 17-электронный парамагнитный катион ферроцения. Процесс осуществлен на различных электродах (ртутном капельном [109—113], платиновом [109—111, 114—116], графитовом [117], углесталовом [118]) и в различных средах (апротонных [110, 111, 119—125] и протонных [109, 113, 126—128]).



Обратная реакция — восстановление катиона ферроцения в водных растворах — осложнена сильной адсорбцией ферроцена, мало растворимого в этих условиях [127, 129].

Вывод об электрохимической обратимости окисления ферроцена сделан на основании различных критериев оценки скорости электродных процессов, представленных методами классической полярографии [113], хронопотенциометрии [130—132], осциллополярграфии [119], переменного-токовой полярографии [133—135] и потенциометрии [136, 137].³

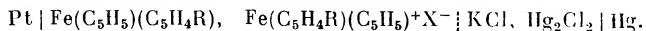
² Этот раздел написан кандидатом химических наук Л. И. Денпсович.

³ Авторы работы [138], однако, считают, что система $\text{Cr}_2\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ необратима в связи с тем, что в растворе имеет место равновесие $[\text{CrFe}]^{\ddagger} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{Fe}^+$. По нашему мнению, данные о существовании такого равновесия нуждаются в проверке.

Обнаружено, что электродная реакция ферроцена в ряде органических растворителей может быть осложнена последующей химической реакцией (общий механизм *ЕС*) [139, 140], вызванной неустойчивостью в этих растворителях образующегося катиона ферроценния [58], а также взаимодействием катиона ферроценния со следами растворенного кислорода [141, 142]. Весьма возможно, что по этой же причине в работах [118, 140] получены заниженные значения константы скорости электродного процесса окисления ферроцена ($k_s = 0,6 \cdot 10^{-2}$ [118] и $1,6 \cdot 10^{-2}$ см·сек⁻¹ [140]) по сравнению с величинами, характерными для обратимых процессов.

Принято считать, что при окислении электрон снимается с высшей заполненной орбитали комплекса. Квантовохимические расчеты молекул ферроцена и катиона ферроценния и экспериментальные данные, полученные из фотоэлектронных спектров ферроцена [143, 144], измерений магнитной восприимчивости [145] и ЭПР-спектров катиона ферроценния [134, 146], свидетельствуют о том, что высшей заполненной МО ферроцена, с которой происходит удаление электрона при окислении, является слабосвязывающая орбиталь e_{2g} -типа, образованная в основном за счет $3d$ -орбиталей железа (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$). Следовательно, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что электронные изменения при электрохимическом окислении ферроцена локализуются на атоме железа.

Высокая скорость электронного обмена между окисленной и восстановленной формами системы ферроцен—катион ферроценния, а также практическая нерастворимость ферроцена и его производных в водных растворах позволили создать электрод, обратимый к катиону ферроценния как для незамещенного ферроцена [147, 148], так и для его производных [149]. При исследовании свойств ферроцен—ферроцениевого электрода применяются следующие гальванические элементы:



Ферроцен—ферроцениевый электрод был использован для изучения свойств катиона ферроценния в растворах: термодинамической устойчивости в водных растворах [150], гидролитического разложения [150а], комплексобразования [139, 151] и определения теплоты гидратации [146, 151а].

На основе алкилпроизводных ферроцена и соответствующих перхлоратных солей алкилферроцениев был создан также перхлоратный электрод [152, 153], сохраняющий перхлоратную функцию в растворах, содержащих окислители и восстановители, и борфторидный электрод [154].

Система $\text{Cr}_2\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ была предложена [155—161] и широко использована (см. ссылки в работах [162—168]) в качестве стандартной для отнесения к ней потенциалов, измеренных в различных средах, а также для определения функции кислотности неводных и смешанных растворов [169—174]. Использование этой системы как стандартной основано на предположении Штрелова о том, что свободная экзальпсия сольватации ферроцена и катиона ферроценния одинакова в различных растворителях. Указанная редокс-пара обладает значительными преимуществами перед такими общепринятыми системами, как Rb/Rb^+ и Cs/Cs^+ : катион ферроценния имеет больший размер, чем ионы тяжелых щелочных металлов, а заряженный атом расположен между двумя циклопентадиенильными кольцами, что затрудняет его сольватацию. Действительно, теплота гидратации катиона ферроценния на ~ 20 ккал меньше, чем теплота гидратации иона Cs^+ , и является наименьшей среди известных теплот гидратации катионов [151а, 152]. Однако последующие исследования показали [133, 140, 163—168], что широкому использованию системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ в качестве стандартной препятствует ряд ограничений. Оказалось, что вследствие специфического взаимодействия $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ с водой равенство $\Delta G_{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}} = \Delta G_{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+}$ не осуществляется в воде и водноорганических смесях, а также в формамиде. Кроме того, из-за неустойчивости $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ в органических

растворителях система $(C_5H_5)_2Fe/(C_5H_5)_2Fe^+$ не дает удовлетворительных результатов при потенциометрических измерениях в большинстве органических растворителей. Таким образом, система ферроцен—катион ферроцена не является безупречной стандартной системой и ее использование возможно только в близких по свойствам органических растворителях при полярографических и вольт-амперометрических измерениях.

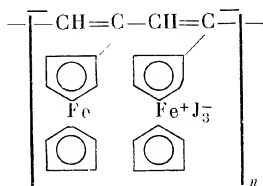
Б. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ФЕРРОЦЕНОВ

Система ферроцен—катион ферроцена является одной из немногих систем, для которой подробно изучено влияние различных заместителей в ферроценовом ядре на положение равновесия в окислительно-восстановительных реакциях [175—183]. Применение корреляционного анализа показало, что величины потенциалов окисления замещенных ферроценов наилучшим образом коррелируются с константами Тафта σ_p° [175, 182]. На основании полученной закономерности сделан вывод, что на атом металла и в другое кольцо передается в основном суммарная индуктивная составляющая общего полярного влияния заместителей, а прямое полярное сопряжение заместителя и реакционного центра — атома железа — отсутствует [175]. Установлено, кроме того, что исследованные заместители не оказывают протраченного влияния на реакционный центр. При сопоставлении потенциалов окисления гетероаннулярных ди- и соответствующих монозамещенных ферроценов обнаружено, что влияние двух заместителей на реакционный центр есть величина аддитивная в отношении каждого заместителя [184]. Аналогичный характер влияния заместителей в дальнейшем был найден и в других реакциях с участием соединений ферроценового ряда [185], а также при исследовании различных физических свойств этих соединений [186, 187], что отражает общее свойство связи металл— π -связанный лиганд — передавать в направлении атома металла и других лигандов в основном индуктивную составляющую общего полярного влияния заместителей.

Если заместитель X отделен от ферроценильного ядра метиленовым звеном $Fe-CH_2-X$, препятствующим сопряжению X с пятичленным кольцом, то наблюдается хорошая линейная зависимость между потенциалом окисления ферроценильного ядра и σ_i соответствующих заместителей X. Найденная зависимость была с успехом применена для определения σ_i металлоцепильных групп и других многоатомных группировок ($X=Fe-$, Fe^+- , $C_5H_5RuC_5H_4-$, $(CO)_3MnC_5H_4-$, $(CO)_3CrC_6H_5-$ [175, 188]).

В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФЕРРОЦЕНИЛОВ

Интерес к изучению окислительно-восстановительных свойств диферроценилов обусловлен тем, что они могут служить моделями ферроценилсодержащих полимеров, обладающих рядом ценных свойств. Так, например, частично окисленный полимер



обладает самой высокой электропроводностью по сравнению со всеми имеющимися в настоящее время органическими полимерами [189].

Исследование электрохимического поведения диферроценилена, ди- и полиферроценилов и замещенных диферроценилов на Pt-электродах (потенциометрически [190, 191], хронопотенциометрически [132], вольтамперометрически [192—194] методом циклической вольтамперометрии [193—195, 198, 199]) показало, что окислению подвергаются последовательно атомы железа каждого ферроценильного ядра: количество волн на полярограмме равно числу ферроценильных групп в молекуле. На каждой стадии окисления переносится один электрон. Реакция на примере диферроценила может быть представлена следующим образом:

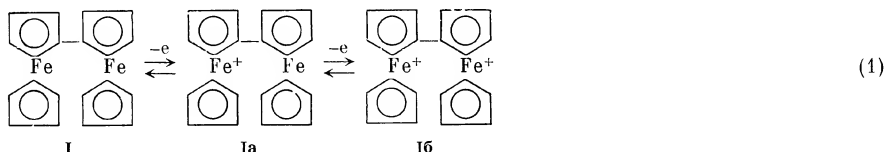


Таблица 1. Электрохимические характеристики ди- и полиферроценильных соединений

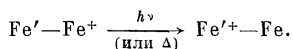
№ п/п	Соединение	$E_{1/2}$ (отн. нас. к. э.)	Число элект- ронов	Условия	Литера- тура
I	Диферроценил	0,31 0,65	1 1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), 0,1 N Bu_4NBF_4	[194]
II	1,1'-Триферроценил	0,22 0,44 0,82	1 1 1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), 0,1 N Bu_4NBF_4	[194]
III	1,1'-Тетраферроценил	0,16 0,36 0,61	1 1 1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), 0,1 N Bu_4NBF_4	[194]
IV	Диферроценилен	0,13 0,74 0,25 0,44	1 1 1 1	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4 , 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, 0,01 N NaClO_4 , 0,001 N HClO_4	[193] [192]
V	1,12-Диметил[1,1]ферро- ценофан	0,23 0,43	1 1	90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, 0,01 N NaClO_4 , 0,001 N HClO_4	[192]
VI	1,1,12,12-Тетраметил- [1,1]ферроценофан	0,16 0,46	1 1	90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, 0,01 N NaClO_4 , 0,001 N HClO_4	[192]
VII	Диферроценилметан	0,39 0,56	1 1	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4	[193]
VIII	$\text{Fc}-\text{CMe}_2-\text{Fc}$	0,28 0,44	1 1	90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, 0,1 N NaClO_4 , 0,01 N HClO_4	[192]
IX	Диферроценилацетилен	0,640 0,775	1 1	CH_2Cl_2 , 0,2 N Bu_4NBF_4	[198]
X	Диферроценилэтан	0,37	2	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4	[193]
XI	$\text{Fc}-\text{CMe}_2-\text{CMe}_2-\text{Fc}$	0,36	2	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4	[193]
XII	$\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc}$	0,40	2	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4	[193]
XIII	Диферроценилртуть	0,28	2	CH_3CN , 0,1 N Et_4NClO_4	[193]

Обе стадии окисления соединений I—IX (табл. 1) электрохимически обратимы [194, 198]. Первая стадия окисления соединений I—IX, а также вторая стадия окисления три- (II) и тетраферроценила (III) обратимы химически. Отрыв первого электрона приводит к образованию соединений, содержащих атомы железа в различном состоянии окисления [200] (см. уравнение 1). Раствор монокатиона диферроценила (Ia), генерированный с помощью электролиза при контролируемом потенциале, устойчив в течение часа в отсутствие воздуха и влаги. Раствор дикатиона диферроценила (Iб), а также растворы полностью окисленных три- и тетраферроценилов неустойчивы. Продукты разложения адсорбируются на электродах, что приводит к искажению полярограмм, полученных на дисковом Pt-электроде [194]. Отмечено, что катионы более устойчивы в CH_2Cl_2 , чем в CH_3CN [132]. Последующая химическая реакция разложения дикатиона диферроценила (Iб) в CH_3CN , возможно, является причиной неправильного вывода о необратимости второй стадии окисления диферроценила, сделанного в работе [193].

При окислении три- и тетраферроценилов возможно образование энергетически неэквивалентных изомеров, отличающихся положением окисленного ферроценового ядра в полиферроценильной цепи. Так, например, для монокатионов три- и тетраферроценилов возможны изомеры $\text{Fe}^+ - \text{Fe} - \text{Fe}$ и $\text{Fe} - \text{Fe}^+ - \text{Fe}$ и $\text{Fe}^+ - \text{Fe} - \text{Fe} - \text{Fe}$ и $\text{Fe} - \text{Fe}^+ - \text{Fe} - \text{Fe}$ соответственно, являющиеся интересными примерами «чисто» электронной изомерии. По данным работы [194], разница свободных энергий этих изомеров невелика. Однако для изомерных дикатионов $\text{Fe}^+ - \text{Fe} - \text{Fe}^+$ и $\text{Fe}^+ - \text{Fe}^+ - \text{Fe}$ разница свободных энергий (ΔG) составляет 2,8 ккал/моль.

Наличие мостиковой группы между двумя ферроценильными ядрами в молекулах диферроценила и диферроценилена [183, 192, 193, 195—197] приводит к уменьшению разницы потенциалов окисления обоих ферроценильных ядер. Из данных табл. 1 видно, что для соединений IV—IX на полярограмме наблюдаются две волны, но при более близких потенциалах, чем у диферроценила и диферроценилена. Для соединений X—XIII разница потенциалов окисления обеих стадий уменьшается настолько, что две одноэлектронные волны сливаются в двухэлектронную волну. Аналогичные результаты получены при использовании метода окислительного потенциометрического титрования [190, 191].

Как было рассмотрено выше, при отрыве первого электрона от молекулы диферроценила и диферроценилена происходит образование монокатиона, содержащего атомы железа в различном состоянии окисления. Аналогичные соединения получаются при отрыве одного и последующих электронов от молекул три- и тетраферроценилов. Для генерации растворов соединений смешанной валентности с целью изучения их физико-химических свойств часто использовался электролиз при контролируемом потенциале [194—196, 198]. Различное состояние окисления атомов железа в монокатионе диферроценила и диферроценилена доказано с помощью спектров Мёссбауэра (при 77 К) и фотоэлектронных спектров [201, 202]. При исследовании электронных спектров катионов с различной валентностью железа была обнаружена широкая полоса (при 1900 нм для монокатиона диферроценила), которая отнесена к внутримолекулярному переходу с переносом заряда:



Этот переход может осуществляться также при передаче молекуле тепловой энергии. Энергия активации теплового внутримолекулярного перехода с переносом заряда вчетверо больше энергии активации оптического перехода. Электронный переход осуществляется очень быстро. Рассчитанная константа скорости теплового переноса электрона для монокатиона диферро-

ценила составляет $1,3 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ (см.⁴). Полученная величина сравнима с экспериментально найденной константой скорости обмена электрона в системе ферроцен—катион ферроцена ($4 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$). Перенос электрона в случае монокатионов диферроценила и диферроценилацетилена осуществляется по системе углеродных связей лигандов [195, 198]. В случае катиона диферроценилена возможно непосредственное взаимодействие Fe—Fe.

В свете изложенных свойств соединений с различной валентностью железа на величины потенциалов окисления оказывают влияние следующие три типа взаимодействий: а) взаимодействие через мостик, б) непосредственный электронный обмен Fe—Fe и в) электростатическое влияние положительно заряженного атома железа на неокисленный атом Fe (этот эффект оказывает влияние только на $E_{1/2}$ второй стадии). С увеличением степени взаимодействия всех трех типов увеличивается разница потенциалов между первой и второй стадиями окисления ($\Delta E_{1/2}$). Так, например, из данных табл. 1 видно, что при переходе от диферроценила (I) к диферроценилену (IV) $\Delta E_{1/2}$ возрастает, что может быть объяснено увеличением взаимодействия всех трех типов. Введение мостиковых групп (см. табл. 1) ослабляет (или делает невозможным) указанные взаимодействия, вследствие чего $\Delta E_{1/2}$ уменьшается.

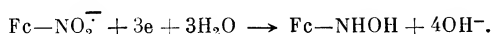
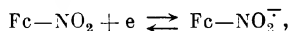
Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП, СВЯЗАННЫХ С ФЕРРОЦЕНОВЫМ ЯДРОМ

Помимо электрохимических реакций, протекающих с участием атома железа, известно довольно большое число реакций с участием заместителей в Ср-кольце. Изучение этих реакций оказалось плодотворным с точки зрения количественной оценки электронного влияния ферроценильной группы как заместителя. Электрохимические реакции заместителей в Ср-кольце протекают в основном по механизмам, близким к тем, которые были установлены для аналогичных заместителей в ароматических системах.

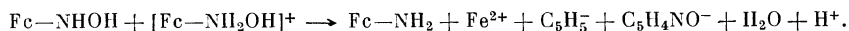
Ферроценилсодержащая группа в соответствии со своими электронными свойствами изменяет только величину потенциала электрохимической реакции заместителя, что позволяет сделать вывод о величине электронного эффекта, вызываемого этой группировкой. Наиболее подробно изучено полярографическое восстановление ацильных производных ферроцена [203—210]. В работах [203—215] установлена идентичность механизма полярографического восстановления ацетильных производных ферроцена, цимантрена, бензолхромтрикарбонила и ацетофенона в протондонорной среде. Полученные данные позволили сделать вывод, что ферроценил более электроотрицателен, чем фенил, и в шкале электросродства близок к пиролу. Расчет констант σ (σ_p , σ_m , σ_p° , σ_m°), количественно характеризующих электронное влияние ферроценила как заместителя, сделан в работе [212] на основании корреляции величин $E_{1/2}$ обратимого одноэлектронного восстановления C=C-связи халконов $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}(m-, p-)$, $\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}(m-, p-)$, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}(m-, p-)$ и $\text{Ph}-\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (X=OMe, Me, F, Cl, Br, CN, Fc). Предварительно было показано [203, 213—217], что ферроценилсодержащие халконы восстанавливаются так же, как и ароматические халконы. Полярографическое восстановление диферроценилацетальдегида [217, 218] и азотсодержащих производных ацетилферроцена [213] также протекает аналогично восстановлению соответствующих производных бензола. В соответствии с электронодонорными свойствами ферроценильной группы величины $E_{1/2}$ этих производных смещены в сторону отрицательных значений потенциалов.

⁴ Изучены также электропроводность, спектры ЭПР и магнитная восприимчивость соединений с различной валентностью железа и продуктов полного окисления ди- и полиферроценилов [202].

Применение электрохимических методов позволило зафиксировать образование ранее неизвестных функциональных производных ферроцена. Так, с использованием циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом было показано [219—221], что восстановление нитроферроцена на амальгамированном золотом электроде в щелочной среде происходит через промежуточное образование анион-радикалов. Восстановление этого анион-радикала приводит к образованию ранее неизвестного ферроценилгидроксиламина:



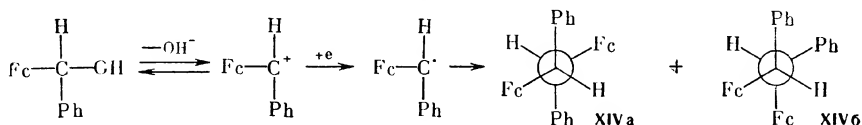
В отличие от фенилгидроксиламина ферроценилгидроксиламин весьма неустойчив и превращается согласно следующей реакции в соединение более высокой степени восстановленности — аминферроцен:



Электрохимические методы используются для генерирования ферроценилсодержащих анион-радикалов. Показано, что электролиз ряда производных ферроцена (бензоил-, *n*-нитрофенил-, CN-, NO₂- и др. [22]) приводит к анион-радикалам, которые дают сигналы в спектре ЭПР. Изучение распределения спиновой плотности в них показало [222], что если в одной молекуле присутствуют фенильная и ферроценильная группы, то делокализация спиновой плотности происходит на фенильной группе в большей степени, чем на ферроценильной.

Анион-радикалы образуются также при электрохимическом восстановлении β-ферроценилзамещенных α,β-непредельных нитрилов. В результате восстановительно-окислительного цикла наблюдалась *цис*—*транс*-изомеризация этих соединений, протекающая через стадию образования анион-радикала [223].

Изучено электрохимическое восстановление ряда других производных ферроцена [224—226]. Так электролиз ферроценилкарбинола, который в кислой среде находится в равновесии с ферроценилкарбеневым ионом, протекает одноэлектронно с образованием свободного радикала, который далее димеризуется, давая стереоизомеры XIVa и XIVб [224].



Димерный продукт получается также при одноэлектронном восстановлении триферроценилциклопропенила [225].

Полярографическое восстановление ртутных производных R₂Hg и RHgX, где R=Fc—, (CO)₃MnC₅H₄—, (CO)₃ReC₅H₄—, происходит аналогично восстановлению алкильных и арильных ртутьорганических соединений [227—229]. Между величинами E_{1/2} и pK_a для различных RH наблюдается линейная корреляция. Из этой зависимости была оценена величина pK_a ферроцена как СН-кислоты.

Д. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНОФАНОВ

Окисление ферроценофанов протекает аналогично ферроцену с образованием соответствующих катионов [192, 230—232]. На величину потенциала окисления заметное влияние оказывает природа мостиковой группы.

Электрохимическое восстановление ферроценофанов не наблюдалось. Восстановление ферроценофанов осуществляется по мостиковой карбо-

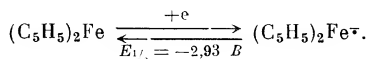
нильной группе, в результате чего получаются цианоферроценофаны — продукты взаимодействия первоначально образующихся анион-радикалов ферроценофанов с растворителем (CH_3CN) [233].

Е. СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ

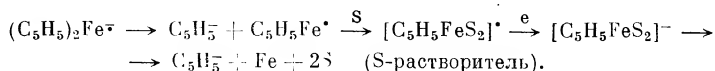
К ДАЛЬНЕЙШИМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ

Найдено, что в растворе AlCl_3 —1-бутилпиридинийхлорид (3 : 2) при комнатной температуре на электроде из стеклоуглерода декаметилферроцен помимо обратимого одноэлектронного электроокисления до соответствующего катиона в области более анодных потенциалов претерпевает дальнейшее обратимое одноэлектронное окисление с образованием коричневого дикатиона $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{Fe}^{2+}$. Последний устойчив в изученном расплаве, но разлагается в присутствии нуклеофильных растворителей типа CH_3CN . Разность между потенциалами переноса первого и второго электронов составляет 1,68 В. [234, 235].

Использование апротонных растворителей (ДМФА, ТГФ) и низких температур (-30°C) позволило наблюдать при крайне отрицательных потенциалах волну восстановления ферроцена [236—238].

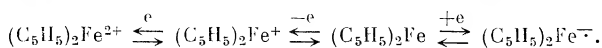


Образующийся первоначально темно-зеленый анион-радикал устойчив при пониженных температурах (от -25 до 0°C), но уже при 10°C претерпевает дальнейшее превращение по следующей схеме (XXЭХ-механизм):



Общее число электронов, потребляемых при восстановлении, становится равным двум. Продуктами электролиза являются металлическое железо и циклопентадиенильные анионы. Введение в молекулу ферроцена электроноакцепторных заместителей ($-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{Ph}$, $-\text{CR}=\text{CR}'\text{CN}$) снижает потенциал восстановления [223, 239]. В случае гомоаннулярных производных продуктами восстановления являются металлическое железо и замещенный и незамещенный циклопентадиенильные анионы.

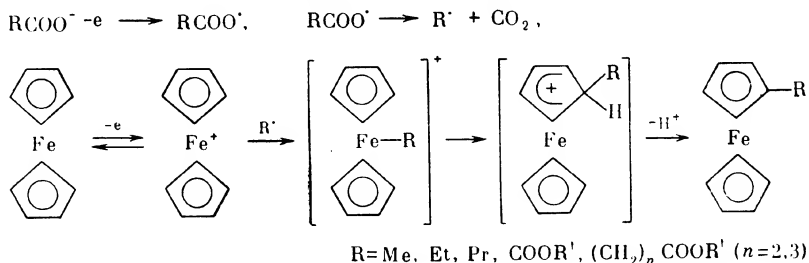
Таким образом, ферроцен и его производные способны к следующим обратимым окислительно-восстановительным превращениям:



Ж. АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА В ФЕРРОЦЕНЕ

Найдено, что на поверхности платинового электрода при декарбоксилировании анионов карбоновых кислот в присутствии ферроцена происходит замещение атомов водорода в образующемся катионе ферроценния на алкильные радикалы [240—242]. Реакция электрохимического алкилирования не останавливается на стадии образования моноалкилферроценов. В результате электролиза получается смесь, которая в зависимости от условий проведения реакции состоит из алкильных производных ферроцена, содержащих от одной до семи алкильных групп в молекуле. При совместном электролизе ферроцена и полуэфиров двухосновных кислот или щавелевой кислоты протекает реакция анодного карбоксилирования ферроцена [242]. Найденные реакции не имеют аналогий среди ранее изученных реакций анодного замещения водорода в органических соединениях, поскольку

и субстрат (катион ферроцения) и реагент (R') в этой реакции генерируются электрохимически на одном и том же электроде (аноде). Превращения, протекающие на аноде, представлены на приведенной схеме.



ЛИТЕРАТУРА

1. Gale R. J., Singh P. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 199, p. C44.
2. Mugnier J., Moise C., Tirouflet Y., Laviron E. — Ibid., 1980, vol. 186, p. C49.
3. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 95.
4. Weinmayer V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009, 3012.
5. Aly M. M. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 369; Indian J. Chem., 1973, vol. 11, p. 134.
6. Le Feuvre C., Gaboriand R. — Compt. rend. C, 1973, vol. 276, p. 9.
7. Prins P., Kortbeck A. G. T. G. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 33, p. C33.
8. Pavlik I., Doskocil J. — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubicích, 1967, vol. 15, p. 5; C. A., 1968, vol. 68, p. 81722.
9. Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Duggan D. M., Gray H. B. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4666.
10. Duggan D. M., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 955.
11. Pladziejewicz J. R., Espenson J. H. — Ibid., 1972, vol. 11, p. 3136.
12. Hedberg F. L., Rosenberg H. — J. Therm. Anal., 1974, vol. 6, p. 571.
13. Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Материкова Р. Б., Гетларски Б. Я. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 731.
14. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
15. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
16. Johnson D. W., Rayner-Canham G. W. — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 211.
17. Суворова О. Н., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А. — ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 850.
18. Wassef M. A., Abou E. F., Soffaa H. — Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara, 1975, vol. 22B, p. 29; C. A., 1977, vol. 87, 38684.
19. Aharoni S. M., Litt M. H. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 171.
20. Стукан Р. А., Юрьева Л. П. — Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 544.
- 20а. Савицкий А. В., Сыркин Я. К. — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 2254; Rumeau M. — Analysis, 1973, vol. 2, p. 501.
21. Frans H. — Ztschr. Chem., 1963, Bd. 3, S. 106.
22. Неведов В. А., Тарыгина Л. К. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2012.
23. Жданов С. И., Поздеева А. А. — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 935.
24. Wang C.-H. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2339.
25. Spilners I. J. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
26. Machulda V., Votinsky G., Klikorka G. — Ztschr. Chem., 1980, Bd. 20, S. 270.
27. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Yurjewa L. P. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2729; Несмеянов А. Н. Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969, с. 73.
28. Тимов А. И., Лисицына Е. О., Шемтова М. Р. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
29. Claude F. These doct. ing. Univ. Paris, 1973, p. 130.
30. Duke F. R., Kawrence W. W. — Iowa State J. Sci., 1964, vol. 38, p. 290; РЖХим, 1965, 10Б867.
31. Стукан Р. А., Юрьева Л. П. — ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1311.
32. Стукан Р. А., Коридзе А. А., Прусаков В. Е. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2419.
33. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Бакуева Т. В. и др. — Там же, 1969, с. 1829.
34. Landers A. G., Lynch M. W., Rodberg S. B. et al. — Chem. Commun., 1976, с. 931.
35. Наметкин Н. С., Губин С. П., Добров И. К. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1439.
36. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П. — Там же, 1968, с. 2406.
37. Sanders J. R. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, p. 2340.

38. Brandon R. L., Osiecki J. H., Ottenberg A. — J. Org. Chem., 1960, vol. 31, p. 1214.
39. Adman E., Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4540.
40. Ichikawa M., Soma M., Onishi T., Tamaru K. — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
41. Castagnola M., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. C17.
42. Pausacker K. H. — Austral. J. Chem., 1958, vol. 11, p. 509.
43. Постников Л. М., Тошина Е. М., Шляпенко В. Я. — ДАН СССР, 1967, т. 172, с. 651.
44. Epton R., Hobson M. E., Marr G. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 134, p. C23.
45. Hoshi Y., Akiyama T., Sugimori A. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1485.
46. Fritz H. P., Schäfer I. — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 169.
47. Brand J. C. D., Snedden N. — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
48. Treverso O., Scandola S., Carassiti V. — Inorg. chim. acta, 1972, vol. 6, p. 471.
49. Treverso O., Rossi R., Carassiti V. — Synth. and Reactiv. Inorg. Metal-org. Chem., 1974, vol. 4, p. 309.
50. Schmid R., Gutmann V. — Monatsh. Chem., 1973, Bd. 104, S. 864.
51. Fisher E. O. — Angew. Chem., 1952, Bd. 64, S. 620.
52. Fisher E. O., Pfab W. — Ztschr. Naturforsch., 1952, Bd. 76, S. 377.
53. Pauson P. L. — Quart. Rev. Chem. Soc., 1955, vol. 9, p. 404.
54. Pavlik I., Klikorka J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, vol. 30, p. 664.
55. Stölzle G. Diss München 1961, S. 1-117, 59; Jahresverzeichnis Dent. Hochschultschr., 1961, Bd. 77, S. 660.
56. Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B. — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
57. Beckwith A. L. J., Leydon R. J. — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1853.
58. Prins R., Korswagen A. R., Kortbeek A. G. T. G. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 39, p. 335.
58a. Aly M. M. — Anal. chim. acta, 1979, vol. 106, p. 379; РЖХим, 1979, 18Г237.
59. Horsfield A., Wassermann A. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, p. 187.
60. Diggle J. W., Parker A. J. — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, p. 975.
60a. Абакумова Л. Г., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 1317.
61. Rasuzaev G. A., Domrachev G. A., Suvorova O. N., Abakumova L. G. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 32, p. 113.
62. Bitterwolf T. E., Ling A. C. — Ibid., 1973, vol. 57, p. C15.
63. Issa I. M., Aly M. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 295.
64. Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 586.
65. Пендин А. А., Бродская Ю. С. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1512.
66. Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С. — Журн. неорганической химии, 1967, т. 12, с. 1803.
67. Wilkinson G., Cotton F. A. — Progr. Inorg. Chem., 1959, vol. 1, p. 27.
68. Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1131.
69. Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 397.
70. Brand J. C. D., Snedden W. — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
71. Smith T. D. — J. Chem. Soc., 1961, p. 473.
72. Mukherjee L. M. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 243.
73. Smith T. D. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, vol. 14, p. 290.
74. Lelievre J., LeFevre C., Gaboriaud R. — Compt. rend. C, 1972, vol. 275, p. 1455.
75. Little W. F. — In: Scott A. F. Survey of progress in chemistry. Vol. I. N. Y.; L., 1963, p. 147.
76. Reimschneider R., Helm D. — Chem. Ber., 1956, Bd 89, S. 155.
77. Von Gustorf E. K., Grevels F.-W. — Fortschr. chem. Forsch., 1969, Bd. 13, S. 426.
78. Beckwith A. L. J., Leydon R. J. — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1381.
79. Wang C.-H. — Nature, 1964, vol. 203, p. 75.
80. Pladziewicz J. R., Espenson J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 56.
81. Carty P., Dove M. F. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 125.
82. Illuminati G., Ortaggi G., Scuro S. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1967, vol. 43, p. 364; C. A., 1968, vol. 69, 52263.
83. Reis A. H., Jr., Preston L. D., Williams J. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 2756.
84. Miller J. S., Reis A. H., Jr., Gebert E. et al. — Ibid., p. 7111.
85. Willi C., Reis A. H., Jr., Gebert E., Miller J. S. — Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 313.
86. Rudie A. W., Davison A., Frankel R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 1629.
87. Леменовский Д. А., Стукан П. А., Тарасевич Б. Н. и др. — Координац. химия, 1981, т. 7, с. 240.
88. Pladziewicz J. R., Espenson J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 56.
89. Перевалова Э. Г., Устилюк Ю. А., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1967.
90. Heaney E. K., Logan S. R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, p. 1353.
91. Heaney E. K., Logan S. R. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 104, p. C31.
92. Heaney E. K., Logan S. R., Watt W. E. — Ibid., 1978, vol. 153, p. 229.

93. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Дьяченко С. Г. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 1365.
94. Cowan D. O., Park J., Barber M., Swift P. — Chem. Commun., 1971, p. 1444.
95. Morrison W. H., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.
96. Cowan D. O., Kaufman F. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 219.
97. Cowan D. O., Collins R. L., Kaufman F. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 2125.
98. Cowan D. O., Candela G. A., Kaufman F. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 23, p. 3889.
99. Cowan D. O., LeVanda C. — Ibid., 1972, vol. 94, p. 9271.
100. Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P. — Tetrahedron Letters, 1973, p. 1855.
101. Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 9272.
102. LeVanda C., Bechgaard K., Cowan D. O. et al. — Ibid., 1976, vol. 98, p. 3181.
103. Cowan D. O., LeVanda C., Collins R. L. et al. — Chem. Commun., 1973, p. 329.
104. Bitterwolf T. E., Ling A. C. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 29; 1973, vol. 57, p. C15.
105. Pittmann C. U., Jr., Sasaki Y., Wilemon G. — Tetrahedron Letters, 1973, p. 4399.
106. Wollmann R. G., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3079.
107. Stranks D. R. — Discuss. Faraday Soc., 1960, vol. 29, p. 73.
108. Bats I. V., De Boer I. I., Bright D. — Inorg. chim. acta, 1971, vol. 5, p. 505.
109. Tirouflet J., Laviiron E., Dabard R., Komenda J. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 857.
110. Gubin S. P., Smirnova S. A., Denisovich L. I., Lubovich A. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 243.
111. Denisovich L. I., Zakurin N. V., Bezrukova A. A., Gubin S. P. — Ibid., 1974, vol. 81, p. 207.
112. Смирнова С. А., Губин С. П., Лубович А. А., Денисович Л. И. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 605.
113. Page J. A., Wilkinson G. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 6149.
114. Samec Z., Nemeš J. — J. Electroanal. Chem., 1971, vol. 31, p. 161.
115. Hennig H., Gürtler O. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 307.
116. Gürtler O., Hennig H. — J. Electroanal. Chem., 1971, vol. 30, p. 253.
117. Panzer R. E., Elving P. J. — J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, p. 864.
118. Игнатова В. И., Соломатин В. Т. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 56.
119. Dessy R. E., Stary F. E., King R. B., Waldrop M. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 471.
120. Demange-Guerin G., Cailet A. — Compt. rend. C, 1971, vol. 273, p. 235.
121. Headridge J. B., Ashrof M., Dadds H. L. H. — J. Electroanal. Chem., 1968, vol. 16, p. 114.
122. Demange-Guerin G., Cailet A. — Ibid., 1972, vol. 40, p. 69.
123. Gutman V., Cechak H. — Monatsh. Chem., 1972, Bd. 103, S. 1447.
124. Mukherjee L. M. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 243.
125. Nakabayashi S., Fujeshima A., Honda K. — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 111, p. 391.
126. Reynolds L. T., Wilkinson G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, vol. 9, p. 86.
127. Lamache M., Bauer D. — Compt. rend. C, 1977, vol. 284, p. 171.
128. Yeh P., Kuwana T. — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, p. 1334.
129. Хачатурян О. Б., Федорова Н. С. — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 2310.
130. Bublitz D. E., Hoh G., Kuwana T. — Chem. and Ind., 1959, p. 635.
131. Kuwana T., Bublitz D. E., Hoh G. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5811.
132. Matsumoto T., Sato M., Ichimura A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 1720.
133. Жданов С. И., Есимжанова А. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, vol. 36, p. 990.
134. Есимжанова А., Жданов С. И. — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с. 197, 205, 212, 217, 223.
135. Komenda J., Tirouflet J. — Compt. rend., 1962, vol. 254, p. 3093.
136. Mason J. G., Rosenblum M. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4206.
137. Губин С. П., Перевалова Э. Г. — ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 1351.
138. Lelievre J., Le Feuvre C., Gaboriaud R. — Compt. rend. C, 1972, vol. 275, p. 1455.
139. Alexander R., Parker A. J., Sharp J. H., Waghorne W. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1148.
140. Diggle J. W., Parker A. J. — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, p. 975.
141. Sato M., Yamada T., Nichimura S. — Rev. Polarogr., 1977, vol. 23, p. 44.
142. Sato M., Yamada T., Nichimura A. — Chem. Lett., 1980, p. 925.
143. Evans S., Green M. L. H., Jewitt B. et al. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, p. 1847.
144. Herring F. G., McLean R. A. N. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 1667.
145. Hendrickson D. N., South S., Cray H. B. — Ibid., 1971, vol. 10, p. 1559.
146. Maki A. H., Berry T. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4437.
147. Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1131.
148. Карабаев С. О., Пендин А. А., Никольский Б. П. — Вестн. ЛГУ, 1980, № 22, с. 108.
149. Леонтьевская П. К., Соколинская Т. А., Вишнякская Т. П. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 1324.

150. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П. — Там же, 1968, т. 183, с. 122.
- 150а. Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К. — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 1074.
151. Никольский Б. П., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М. — Журн. неорганической химии, 1967, т. 12, с. 1803.
- 151а. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П. — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 2359.
152. Оксередметрия/ Под ред. Б. П. Никольского, В. В. Пальчевского. Л.: Химия, 1975. с. 264.
153. Пендин А. А., Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П. — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 145.
154. Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л., 1977, с. 147.
155. Koep H. M., Wendt H., Strehlow H. — Ztschr. Electrochem., 1960, Bd. 64, S. 483.
156. Strehlow H., Wendt H. — Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), 1961, Bd. 30, S. 141.
157. Nelson J. V., Iwamoto K. T. — Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 867.
158. Strehlow H. Chemistry of nonaqueous solvents. N. Y.: Acad. press. 1966.
159. Schneider H., Strehlow H. — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 12, p. 530.
160. Kolthoff J. M., Thomas F. G. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 3049.
161. Gagne R. R., Koval C. A., Lisensky G. C. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 2854.
162. Duschek O., Gutman V. — Monatsh. Chem., 1973, Bd. 104, S. 990.
163. Coetzee J. F., Campion J. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 2513.
164. Tissier C., Czij E. — Bull. Soc. chim. France, 1979, N 7/8, p. 306.
165. Alfenaar M. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2200.
166. Губин С. П., Пендин А. А., Балусов В. А., Соломатин В. Т. — ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 385.
167. Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 457.
168. Игнатов В. И., Соломатин В. Т. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 56.
169. Durand G. — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1220.
170. Пендин А. А., Бродская Ю. С. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1512.
171. Семенова Э. М., Масляницкий С. Н., Пендин А. А. — Электр. химия, 1971, т. 7, с. 1446.
172. Семенова Э. М., Трофимов М. А., Пендин А. А., Никольский Б. П. — Там же, с. 1557.
173. Srinivas R. V., Kalidas C. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 2957.
174. Menard H., Masson J. P., Devynck J., Tremillon B. — J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, p. 163.
175. Gubin S. P. — Pure and Appl. Chem., 1970, vol. 23, p. 463.
176. Boichard J., Tirouflet J. — Compt. rend., 1960, vol. 251, p. 1394.
177. Hoh G., Mc Ewen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3949.
178. Little W. E., Reilley C. N., Johnson J. D. et al. — Ibid., 1964, vol. 86, p. 1376.
179. Little W. E., Reilley C. N., Johnson J. D., Sanders A. P. — Ibid., p. 1382.
180. Hall D. W., Russel C. D. — Ibid., 1967, vol. 89, p. 2316.
181. Schlögl K., Peterlik M. — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
182. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н. — ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 857.
183. Rapić V., Tabaković J., Skundrić B., Lačan M. — Croat. chem. acta, 1978, vol. 51, p. 333.
184. Sabbatini M. M., Cesarotti E. — Inorg. chim. acta, 1977, vol. 24, p. L9.
185. Губин С. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1551.
186. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П. — Там же, 1965, с. 909.
187. Hall D. W., Hill E. A., Richards R. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4972.
188. Gubin S. P., Khandkarova V. S. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
189. Pittman C. V., Suryanarayana B. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
190. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н. — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 384.
191. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленников Е. А., Паушкин Я. М. — Вестн. ЛГУ, 1975, т. 4 (1), с. 146.
192. Gorton J. E., Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron Letters, 1971, p. 4353.
193. Morrison W. H., Krogsrud S., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1998.
194. Brown G. M., Meyer T. J., Cowan D. O. et al. — Ibid., 1975, vol. 14, p. 506.
195. Levanda C., Cowan D. O., Leitch C., Bechgaard K. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 6788.
196. Flanagan J. B., Margel S., Bard A. J., Anson F. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 4248.
197. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленников Е. А., Паушкин Ю. М. — Вестн. ЛГУ, 1975, № 1, с. 146.
198. Levanda C., Cowan D. O., Bechgaard K. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1980.
199. Levanda C., Bechgaard K., Cowan D. O. — Ibid., 1977, vol. 99, p. 2964.
200. Morrison W. H., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.

201. Алексеев В. П., Стукан Р. А., Коридзе А. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 132.
202. Cowan D. O., Levanda C., Park J. — Accounts Chem. Res., 1973, vol. 6, p. 1.
203. Tirouflet J., Dabard R., Laviron E. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 1655.
204. Dabard R., Fournari P., Besanson J. — Compt. rend., 1965, vol. 260, p. 2833.
205. Besanson J., Tirouflet J. — Rev. chim. minér., 1968, vol. 5 (2), p. 363.
206. Lacan M., Ibrisagic Z. — Croat. chem. acta, 1974, vol. 46 (2), p. 107.
207. Besanson J., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 861.
208. Gautheron B., Tirouflet J. — Compt. rend., 1964, vol. 258 (26), p. 6443.
209. Meyer A., Dabard R. — Compt. rend. C, 1967, vol. 264, p. 1775.
210. Roman E., Astruc D., Dabard A. — Chem. Commun., 1976, p. 512.
211. Gubin S. P., Khandkarova V. S. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 149.
212. Stankoviansky S., Beno A., Toma S., Gono E. — Chem. zvěst., 1970, sv. 24, s. 19.
213. Tirouflet J., Boichard J. — Compt. rend., 1960, vol. 250, p. 1861.
214. Fleischmann W. D., Fritz H. P. — Ztschr. Naturforsch. B, 1973, Bd. 28, S. 383.
215. Tirouflet J., Laviron E., Metzger J., Boichard J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1960, vol. 25, p. 3277.
216. Boichard J., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1960, p. 1032.
217. Toma S. — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 703.
218. Vrublovsky P., Kubicek R., Santavy F. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, vol. 24, p. 645.
219. Подлибнер Б. Г., Некрасов Л. Н. — Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1155.
220. Подлибнер Б. Г., Некрасов Л. Н. — Там же, с. 1580.
221. Некрасов Л. Н., Подлибнер Б. Г. — Там же, 1971, т. 7, с. 379.
222. Elschenbroich C. E., Cais M. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
223. Денисович Л. И., Коридзе А. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 276.
224. Tirouflet J., Laviron E., Moise C., Mugnuier J. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, p. 241.
225. Fry A. J., Krieger R. L., Arganat J., Aharon-Shalom E. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4803.
226. Rinehart K. L., Ellis A. F., Michejda C. J., Kittle P. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4112.
227. Denisovich L. I., Gubin S. P. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 87.
228. Denisovich L. I., Gubin S. P. — Ibid., p. 99.
229. Denisovich L. I., Gubin S. P. — Ibid., p. 109.
230. Ogata T., Fujisawa T., Motoyama S. et al. — Rev. Polarogr., 1979, vol. 25, p. 29.
231. Ogata T., Fujisawa T., Motoyama S. et al. — Ibid., p. 30.
232. Fujita E., Gordon B., Hillman M. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 218, p. 105.
233. Петерлейтнер М. Г., Денисович Л. И., Крейнцлин А. Э., Рыбинская М. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981, с. 2780.
234. Gale R. J., Singh P., Job R. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 199, p. C44.
235. Chum H. L., Koch V. R., Muller L. L., Osteryoung R. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 3264.
236. Mugnier J., Moise C., Tirouflet J., Laviron E. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 186, p. C49.
237. El Murr N., Chaloyard A. — Ibid., 1980, vol. 193, p. C60.
238. Chaloyard A., El Murr N. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 3217.
239. El Murr N., Chaloyard A., Laviron E. — Nouv. J. Chem., 1978, vol. 2, p. 15.
240. Zakurin N. V., Denisovich L. I., Gubin S. P. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 203.
241. Gubin S. P., Denisovich L. I., Zakurin N. V., Peterleitner M. G. — Ibid., 1978, vol. 146, p. 267.
242. Денисович Л. И., Губин С. П., Петерлейтнер М. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 456.

РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНОВ ПО СВЯЗИ ЖЕЛЕЗО—КОЛЬЦО

Реакции по связи железа с Ср-кольцами можно разделить на два типа: 1) деструкция ферроценового ядра различными реагентами (восстановителями, окислителями, солями диазония, гидролиз при освещении); 2) обмен циклопентадиенильного кольца на другие лиганды. Последний тип реакций известен лишь на примере обмена циклопентадиенильного кольца на арены.

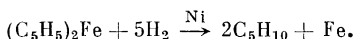
О синтетическом использовании этих реакций см. гл. 18.

1. ДЕСТРУКЦИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО ЯДРА

Связь железа с Ср-кольцами в ферроцене мало реакционноспособна: она разрывается лишь при действии очень активных восстановителей. Значительно легче происходит деструкция солей ферроцена и производных ферроцена с сильными электроноакцепторными заместителями. Разрушение ферроценового ядра окислителями всегда происходит через соли ферроценния.

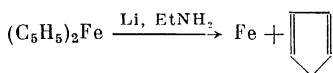
А. ДЕСТРУКЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Ферроцен разрушается водородом под давлением при высокой температуре (250 атм., 300 °C) в присутствии никеля Ренея с образованием цикlopentана и железа [1]:



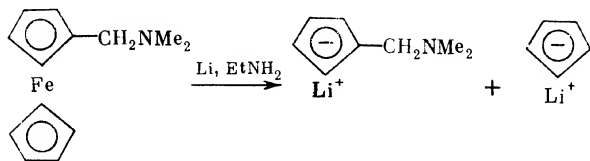
Производные ферроцена (1,1'-ферроцендикарбоновая кислота, 1,1'-ди-(*n*-нитрофенил)ферроцен, 1,1'-диацетилферроцен [1], смесь ацетилированных 1,1'-диметилферроценов [2]) превращаются при гидрировании в соответствующие производные цикlopentана.

В отличие от каталитического гидрирования, протекающего в жестких условиях, легко происходит расщепление ферроцена при действии растворов щелочных металлов в жидком аммиаке или аминах. Лучше всего реакция протекает с литием в этиламинe [3]:



При этом образуется металлическое железо и цикlopентадиен, выделенный в виде аддукта с малеиновым ангидридом.

Разложение литием в этиламинe N,N-диметиламинометилферроцена дает N,N-диметиламинометилциклопентадиениллитий и цикlopентадиениллитий [4].

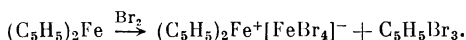


Описано разрушение ферроцена раствором калия в жидком аммиаке [5]. К действию амида калия в жидком аммиаке ферроцен устойчив.

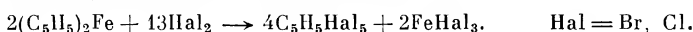
Б. ДЕСТРУКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Описано разрушение ферроценового ядра галогенами и органическими перекисями.

Реакция ферроцена с галогенами исследована довольно подробно. Иод и гипоиодит калия ферроценовое ядро не разрушают [6—8]. Бром и хлор в зависимости от условий полностью или частично разрушают ферроцен [1, 7, 9]. При взаимодействии раствора ферроцена в органическом растворителе с бромом при -20°C , а с хлором при -40°C в качестве основного продукта получается ферригалогенид ферроценция¹ [7]. Циклопентадиенильное кольцо в случае реакции с бромом превращается в трибромциклопентен [6, 7]:



При повышении температуры и большом избытке галогена образуется пентагалогенциклопентан и соль железа [1].

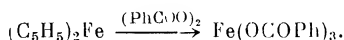


Гипобромит калия разрушает ферроцен. Получаются соль Fe^{3+} , пентабромциклопентадиен, а также пербромциклопентадиен [6].

Монозамещенные ферроцены (ферроценкарбоновая кислота, этилферроцен [1], *o*-карбокисбензоилферроцен [11]) дают при действии брома пентабромциклопентен и соответствующие его производные (последние не были выделены в индивидуальном состоянии).

Исследовано взаимодействие ферроцена с псевдогалогенами — дицианом и диороданом [12, 13]. Дициан не взаимодействует с ферроценом, а диородан окисляет ферроцен в ферроций с частичным разрушением, в результате которого образуется нерастворимый в реакционной среде ферритиоцианат ферроценция $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3^+[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Строение его однозначно установлено с помощью метода ЯГР [14].

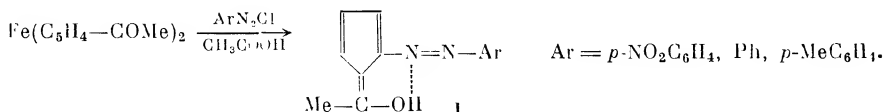
Анионы Cl^- и Br^- разрушают ферроций-катион с образованием комплексного аниона $[\text{FeX}_4]^-$, который осаждает непрореагировавший ферроций в виде нерастворимой соли $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+[\text{FeX}_4]^-$ и тем самым выводит его из сферы реакции. Аналогично действует и роданид-анион [12]. При кипячении раствора ферроцена и перекиси бензоила в бензоле образуется бензоат железа:



При окислении 1,1'-диоксиферроцена кислородом воздуха получается димер циклопентадиена (см. гл. 10, раздел I).

В. ДЕСТРУКЦИЯ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЕВ

Производные ферроцена с двумя электроноакцепторными заместителями разрушаются при действии солей арилдiazониев. При взаимодействии хлоридов арилдiazониев в уксусной кислоте с 1,1'-диацетилферроценом получается Fe^{3+} и производное циклопентадиена I, не содержащее железа (выход 40—50% от теорет.) [15—17].



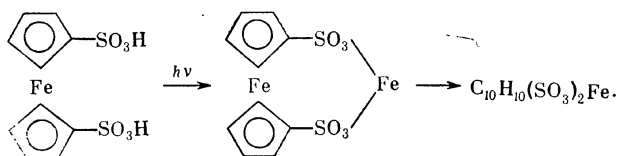
¹ При действии хлора и брома на ферроцен в растворе CCl_4 выделено соединение состава $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeX}_2$, которое рассматривается без достаточного на то основания как продукт замещения одного циклопентадиенильного кольца на два атома галогена [9]. При взаимодействии ферроцена с гексахлорциклопентадиеном получено соединение состава

Гетероаннулярные дипропионил-, дибутирил- и дибензоилферроцены реагируют с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием аналогично 1,1'-диацетилферроцену, но выходы соединений, не содержащих железа, значительно ниже (1—3%); часть диацилферроцена возвращается без изменения, происходит сильное осмоление. При взаимодействии 1,1'-ди(карбометокси)ферроцена с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием также происходит разрыв связей железа с пятичленными кольцами, но выделить в чистом состоянии производное цикlopentadiена не удается [18].

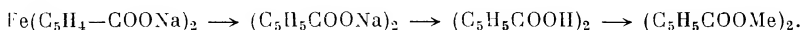
Г. ФОТОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Разрыв связи железо—кольцо очень легко происходит в таких производных ферроцена, у которых в α -положении к пятичленному кольцу имеется атом, несущий положительный заряд или частичный положительный заряд (ферроцендисульфокислота, ферроцендикарбоновая кислота, ацетилферроцен, соли ферроценпиридина, α -пиридил- и α -хинолилферроценов и др.). Реакция происходит при комнатной температуре при освещении кислых или щелочных водных растворов этих соединений.

1,1'-Ферроцендисульфокислота в водных растворах при освещении в течение нескольких часов превращается в железную соль димера цикlopentadiендисульфокислоты, промежуточно образуется железная соль ферроцендисульфокислоты [19]:

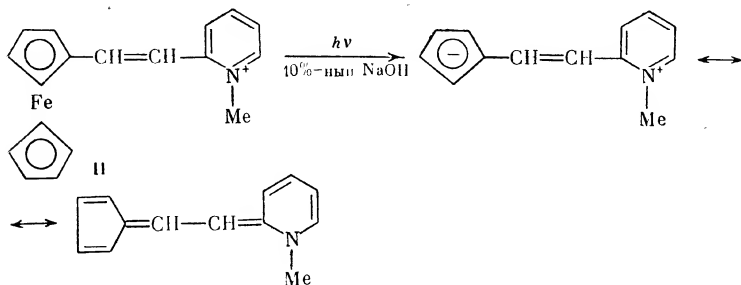


В щелочном растворе легко разрушаются при освещении ферроцендикарбоновая кислота [20], гидроокиси *N*-метил-2-ферроценилпиридиния [21], *N*-метил-2-ферроценилхинолиния [19] и триалкилферроцениламмониев [19, 22, 23].



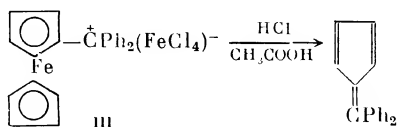
В результате этих реакций образуется цикlopentadiен, ионное железо и соответствующие соли (см. также гл. 18).

Неустойчивы к действию света и такие производные ферроцена, в которых заместитель с положительным зарядом отделен от ферроценового ядра двойной $\text{C}=\text{C}$ -связью или бензольным кольцом. Так, иодметилаты 1-ферроценил-2-(α -пиридил)этена (II) и *n*-диметиламинофенилферроцена при освещении их щелочных растворов превращаются в соответствующие соли [22]:



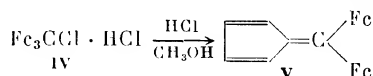
($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCl}_2$)₂, строение которого не установлено [10] (возможно, что это феррихлорид ферроценния).

Наиболее легко разрушение ферроценового ядра происходит в ферроценил(арил)карбениевых ионах [23—27]. Так, феррихлорид дифенилферроценилкарбония (III) разлагается соляной кислотой до дифенилфульвена [26, 27].



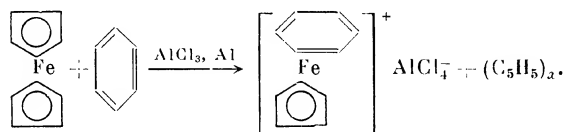
Очень быстрое образование дифенилфульвена при добавлении соляной кислоты к растворам дифенилферроценилкарбинола и 1,1'-бис-(дифенилокси-метил)ферроцена в уксусной кислоте происходит, вероятно, через соответствующие карбениевые соли [26] (см. гл. 12).

Гидрохлорид триферроценилхлорметана IV в кислом водно-метанольном растворе при комнатной температуре даже в темноте в течение нескольких минут превращается в диферроценилфульвен V, который охарактеризован в виде аддукта с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и восстановлен в циклопентилферроценилметан [28].

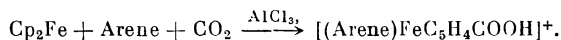


II. ОБМЕН ПЯТИЧЛЕННОГО КОЛЬЦА НА АРЕНОВОЕ

При взаимодействии ферроцена с бензолом в присутствии хлористого алюминия происходит замещение одного циклопентадиенильного кольца на бензольное и образуется катион бензолциклопентадиенилжелеза.



Обмен циклопентадиенильного кольца на арен осуществлен для многих замещенных ферроценов и различных ароматических соединений (см. обзор [29] и работы последних лет [30—32]). Если реакцию с ареном проводить в атмосфере CO₂, то наряду с обменом Cr-кольца происходит замещение водорода другого Cr-кольца на карбоксильную группу [33]:



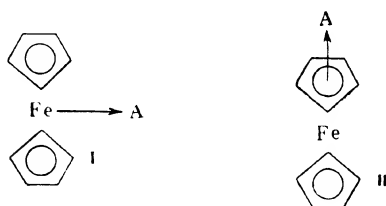
ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 739.
2. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте Э. А., Малыгина И. Л. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
3. Trifan D. S., Nichols L. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2746.
4. Pauson P. L., Knox G. R., Munro J. D., Osgerby J. M. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 67.
5. Watt G. W., Baye L. J. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2099.
6. Несмеянов А. Н., Рочеткова Н. С., Материкина Р. Б. — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 113.
7. Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Материкина Р. Б. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 731.
8. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099.
9. Pat. 2922805 (USA), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 11048.
10. Fritz H. P., Schäfer L. — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 169.

11. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 512.
12. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2406.
13. *Dove M. F. A., Sowerby D. B.* — Ztschr. Naturforsch., 1965, Bd. 20b, S. 394.
14. *Стукан Р. А., Юрьева Л. П.* — Журн. техн. и эксперим. химии, 1967, с. 544.
15. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 638.
16. *Bozak R. E., Rinhart K. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1589.
17. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Симукова Н. А.* и др. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 851.
18. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 77.
19. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 1130.
20. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1694.
21. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В., Сазонова Н. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 1354.
22. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — Там же, 1967, т. 173, с. 589.
23. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — Там же, 1963, т. 152, с. 1358.
24. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2061.
25. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И., Исаева Л. С.* — Там же, 1966, с. 2017.
26. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1393.
27. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Родионова Н. А.* — Там же, 1965, т. 160, с. 355.
28. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устьянчук Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 556.
29. *Волькенау Н. А.* — В кн.: Методы элементоорганической химии: π -Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с π -связью М—С. М.: Наука, 1976, с. 172—174.
30. *Коридзе А. А., Петровский П. В., Астахова Н. М.* и др. — ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 117.
31. *Khan M. M., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1979, p. 1879.
32. *Zagorevskii D. V., Necrasov Yu. S., Nurgalieva G. A.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, p. 77.
33. *Roman E., Dabard R., Moinet C., Astruc D.* — Tetrahedron Letters, 1979, p. 1433.

КОМПЛЕКСЫ ФЕРРОЦЕНОВ

Ферроцен образует комплексы с различными электроакцепторами (тетрацианэтиленом, полинитроаренами и др.), с солями металлов, с галогенами и рядом других соединений. Для большинства комплексов не выяснено, происходит ли комплексообразование с атомом железа (структура I) или с π -кольцом (структура II). Обычно без рентгеноструктурного анализа это не удается установить, а лишь немногие комплексы ферроцена устойчивы и могут быть получены в кристаллическом состоянии.



Замещенные ферроцены, такие как алкил- и ацилферроцены, образуют различные комплексы, в которых осуществляется связь за счет заместителя.

В данной главе рассмотрены также протонирование ферроценов и ферроценовые соединения, имеющие внутри- или межмолекулярные водородные связи.

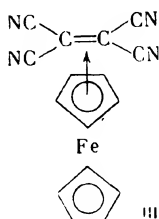
I. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Ферроцен, подобно ароматическим соединениям, при действии электроакцепторов — тетрацианэтилена [1—9], ароматических полинитросоединений [9—15], нода [15, 16], тетрацианхинодиметана [9, 17, 18] и других [7, 9, 18, 21] — образует комплексы с переносом заряда.

Если окислительный потенциал реагента высок (как, например, у 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона), то комплекс с переносом заряда выделить не удается, а в результате реакции образуется ферроцениевая соль [8].

Комплексы ферроцена малоустойчивы, и большинство из них изучены только в растворах. Наиболее стабильны комплексы ферроцена и его замещенных с тетрацианэтиленом [1—9], тетрацианхинодиметаном [9, 17, 18] и нодом [15, 16].

С тетрацианэтиленом ферроцен образует зеленый комплекс состава 1 : 1, выделенный в твердом виде [1, 2]. Изучение спектральных и магнитных свойств аддукта ферроцена с тетрацианэтиленом показало, что он представляет собой комплекс с переносом заряда [2, 3]. На основании рентгеноструктурного анализа [4, 5] для комплекса предложена структура III.



поминается [2], что метил-, 1,1'-диметил- и фенилферроцены также образуют комплексы с тетрацианэтиленом.

Описаны смешанные комплексы, содержащие ферроцен и соль ферроцения [22], $(\text{Cr}_2\text{Fe})^+\text{Br}^- \cdot \text{Cr}_2\text{Fe} \cdot \text{MeCOEt}$ и $\text{Cr}_2\text{Fe} \cdot [(\text{Cr}_2\text{Fe})^+\text{FeBr}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}]_3$. Соединением никеля, $[(3)-1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]_2\text{Ni}$, ферроцен образует комплекс переносом заряда состава 1 : 1, для которого показано, что в растворе происходит переход его в ионный ферроцениевый комплекс [23]. При взаимодействии ферроцена с пятихлористой сурьмой получен комплекс $[(\text{Cr}_2\text{Fe})^+ \cdot \text{SbCl}_5]$, имеющий ферроцениевый характер [23].

Хлористая и бромистая ртуть дают с ферроценом комплексы различного состава в зависимости от соотношения исходных компонентов [24–26]. При избытке сулемы получается комплекс, содержащий семь молекул сулемы на одну молекулу ферроцена, $\text{FcH} \cdot 7\text{HgCl}_2$, для которого изучены термические и фотохимические реакции [26].

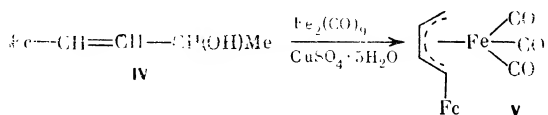
Нитраты ртути, меди и церия также образуют комплексы с ферроценом и его производными [27]. Комплексы ферроцена состава 1 : 1 получены с VOCl_3 [28] и с VOBr_3 [29]. Показано [30], что полимеризация эпихлоргидрина идет с хорошим выходом в присутствии комплекса ферроцена с AlCl_3 или TiCl_4 .

Хлористый литий в ацетоне образует с ферроценом аддукт $\text{FcH} \cdot \text{LiCl}$, для которого изучен распад при УФ-облучении и термическое разложение [31]. Выделены комплексы ферроцена с имидазолами [31а].

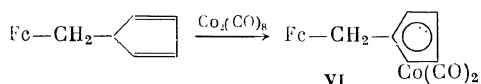
При взаимодействии ферроцена с тиомочевинной получается клатрат [32]. Это свойство ферроцена использовано для выделения его из смеси с 1,1'-диэтил- и 1,1'-диацетилферроценом [33].

II. КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Ферроценилзамещенные алкены, диены и арены образуют комплексы с карбонилами переходных металлов, подобно алкенам, диенам и аренам, не содержащим ферроценильной группы. Так, железотрикарбонильный комплекс бутадиенилферроцена (V) получен из неперedefьного спирта IV при действии карбонила железа [34–36].



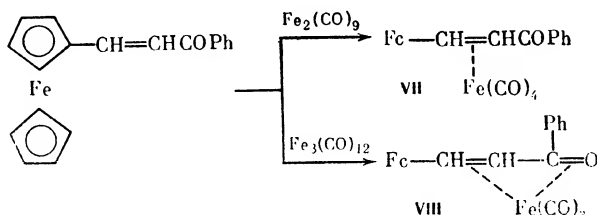
Ферроценилметильное производное циклопентадиенилкобальтдикарбонила (VI) образуется при реакции октакарбонила кобальта с циклопентадиенилферроценилметаном [37]:



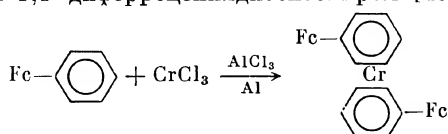
Описаны комплексы ферроценилалкинов и ферроценилкарбинола с карбонильными [37а, 38], фосфиновыми [39, 40] и циклопентадиенильными [37а] комплексами кобальта.

Винилферроцен реагирует с цимантреном при облучении. Одна из трех СО-групп цимантрена замещается на винилферроцен [41]. С хлористым палладием винилферроцен образует олефиновый комплекс, в то время как ферроцен окисляется хлористым палладием [42].

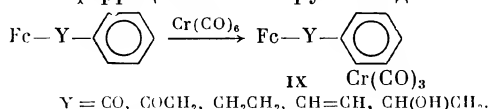
Из ферроценилхалконов при действии карбониллов железа получаются железотетракарбонильные (VII) или железотрикарбонильные комплексы (VIII). Изучены их спектральные характеристики [43, 44].



Из фенилферроцена и безводного хлорида хрома по методу Фипшера получен 1,1'-диферроценилдибензолхром [45]:

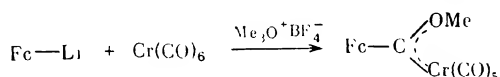


Описана [45, 46] серия аренхромтрикарбонильных комплексов IX, в которых бензольное кольцо связано с ферроценильной группой или отделено от ферроценильной группы одним или двумя углеродными атомами.

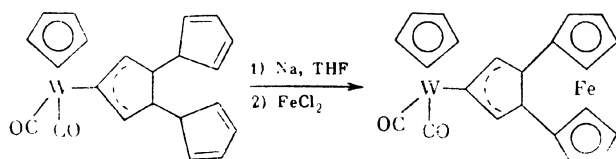


$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{Fc}$ образует комплекс с двумя молекулами мода [46a], из которого при действии тиосульфата натрия выделен $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeJ}$.

Из ферроцениллития и гексакарбонила хрома синтезированы карбеновые комплексы [47, 47a] (см. гл. 14, раздел I).

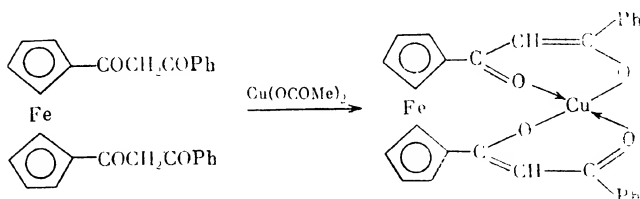


Из циклопентадиенильного комплекса вольфрама получен биядерный комплекс, содержащий вольфрам и ферроцепофановый фрагмент [48]:



Получены комплексы ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов по карбонильной группе с хлоридами и бромиды различных металлов — алюминия [49—52], олова [53], титана [49, 50, 54]. Описаны комплексы ацетил-, бензоилферроценов и изомерных диацетилферроценов с AgBF_4 состава 1 : 1 [55].

β -Дикарбонильные соединения с ферроценильным радикалом легко образуют хелаты с солями меди [56—59], бериллия [57], никеля [57, 59, 60], кобальта [57, 59], цинка [57, 59], марганца [59] и урана [61, 62].



Описаны [63] полимерные хелатные комплексы тетрасалицилферроцена с Fe^{2+} и V^{2+} .

Тиосемикарбазоны формил- [64], ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов [65] образуют с ацетатом меди комплексы, для которых доказана енольная структура лиганда. Формилферроцен дает с пиперидином комплекс состава 2 : 1 [66].

В результате реакции нитрила ферроценилуксусной кислоты, $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CN}$, с галогенидами титана, олова и циркония [67] выделены комплексы состава 1 : 1.

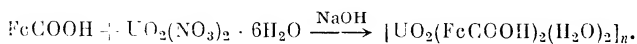
Получены [68] комплексы (ферроценилметил)амин с солями никеля, кобальта и палладия состава $\text{MX}_2 \cdot 2\text{FcCH}_2\text{NH}_2$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}$.

При взаимодействии 1-диметиламинометил-2-(2'-пиридил)ферроцена с CoX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}$) в этаноле образуются комплексы состава 1 : 1. Исследованы их спектральные свойства [69].

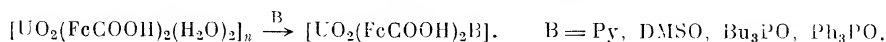
Выделен комплекс триферроценилметана, Fc_3CH , с тетрагидрофураном, для которого сделан рентгеноструктурный анализ [70]. Выделены также комплексы фосфор- и мышьяксодержащих производных ферроцена с солями ртути, меди, церия, родия [27, 71, 72] и карбонилами молибдена, вольфрама и железа [73].

Фосфорсодержащий ферроценилметилкарбинол образует с $[\text{Rh}(\text{циклооктадиен})\text{Cl}]_2$ комплекс, который используется в качестве катализатора при восстановлении кетонов до спиртов [74].

Соли урана с ферроценкарбоновой и 1,1'-ферроцендикарбоновой кислотами и β -дикетонами, содержащими ферроценильную группировку, образуют диоксоурановые комплексы [62]:



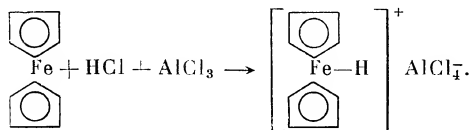
При действии пиридина, диметилсульфоксида или оксидов фосфинов на эти комплексы образуются аддукты следующего состава:



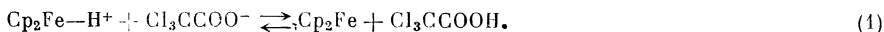
Диферроценилдихлорстаннан образует с ДМФА комплекс состава 1 : 1, а с ДМСО — комплекс состава 1 : 2 [75].

III. ПРОТОНИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ

С протонными кислотами (хлористоводородной, серной, хлорной, борфтористоводородной и другими) ферроцен образует комплексы¹, некоторые из них выделены в твердом виде [76—82].



Для ферроцена и серии его производных как с донорными, так и с акцепторными заместителями на основании спектральных данных были определены [82, 83] константы равновесия реакции (1).



Измерены $\text{p}K_a$ сопряженных кислот ряда пара- и мета-замещенных ферроценилазобензолов в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{EtOH}$. Из анализа результатов следует, что наряду с протонированием азогруппы осуществляется протонирование по атому железа [84].

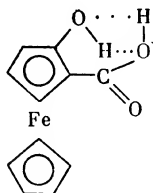
¹ При взаимодействии с протонными кислотами в растворах, насыщенных кислородом, происходит окисление ферроцена и образуются ферроцениевые соли (см. гл. 4, раздел I).

Образованием внутримолекулярной водородной связи ОН-группы с атомом железа объясняют преимущественное образование *эндо*-изомера при восстановлении ацилферроценов и при их реакциях с литий- и магнийорганическими соединениями [107, 108].

Изучена реакционная способность ацетатов метил- α -металлоценилкарбинолов в реакции сольволиза для ферроцена, рутиноцена и осмоцена [100] и показано, что скорость сольволиза возрастает параллельно увеличению прочности водородной связи металла с ОН-группой.

Показано, что ферроцен способен к образованию межмолекулярных водородных связей со спиртами, однако в этом случае водородные связи образуются не с атомом железа, а с π -системой циклопентадиенильного кольца [23, 97].

Высокую устойчивость ферроценильного аналога салициловой кислоты связывают с образованием внутримолекулярной водородной связи между двумя функциональными группами [109].



В отличие от ферроценилкарбинолов для ферроценилборных кислот не отмечено образование водородных связей ОН-группы борной группировки [110].

ЛИТЕРАТУРА

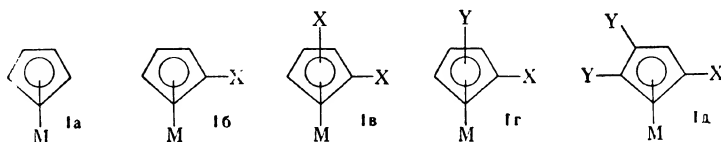
1. Webster O. W., Mahler W., Benson R. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3678.
2. Rosenblum M., Fish R. W., Bennett C. — Ibid., 1964, vol. 86, p. 5166.
3. Collins R. L., Pettit R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 503.
4. Haruo Kuroda. — J. Mol. Spectrosc., 1969, vol. 30, p. 355.
5. Adman E., Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4540.
6. Неведов В. А., Беспалов Б. П., Тумов В. В. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1553.
7. Traverso O., Horvath E., Sostero S. — Ann. Univ. Ferrara. Sez. V, 1974, vol. 3, p. 175; C. A., 1975, vol. 83, 27221.
8. Brandon R. L., Osiecki J. H., Ottenberg A. — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 1214; Omoto Y., Komatsu T., Kobayashi R., Sugiyama N. — Tetrahedron Letters, 1972, N 1, p. 93.
9. Ichikawa M., Soma M., Onishi T., Tamaru K. — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
10. ДАН СССР, 1964, т. 156.
11. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1965, vol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9093.
12. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, vol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9093.
13. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, vol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9763.
14. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, vol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 6459.
15. Roc. chem., 1969, vol. 43; C. A., 1970, vol. 72, 79199.
16. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099.
17. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3374.
18. Pat. 882138 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 15296.
19. Goan J. C., Berg E., Padall H. E. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 975.
20. Абакумова Л. Г., Домрачев Г. А., Абакумов Г. А. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 823.
21. Pat. 3352888 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 54874; Pat. 4025541 (USA), 1977; Officien Gazette, 1977, vol. 958, N 4, p. 1687; Pat. 3975289 (USA), 1976; Officien Gazette, 1976, vol. 949, N 3, p. 1415.
22. Aharoni Sh. M., Litt M. H. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 171.
23. Klíkorka J., Pavlik I., Vecernikova E., Fojtkova E. — In: Proc. 3rd. Conf. Coord. Chem. (Bratislava—Smolenice, 1971). Br., 1971, p. 171; РЖХим, 1972, 7В196.

24. Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 2912.
25. Spilners I. J. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
26. Denisovich L. I., Zakurin N. V., Bezrukova A. A., Gubin S. P. — Ibid., 1974, vol. 81, p. 207; Carassiti V. — Ric. sci., 1976, vol. 46, p. 1020; ЖХИМ, 1977, 21Б1400; Traverso O., Chiorboli C., Mazzi U., Lucchini Q. L. — Gazz. chim. ital., 1977, vol. 107, p. 181; C. A., 1977, vol. 87, 183694.
27. Pat. 3673015 (USA), 1972; ЖХИМ, 1973, 7Н800И; C. A., 1972, vol. 77, 128636.
28. Савицкий А. В., Кузнецов Л. М. — ЖХХ, 1970, т. 15, с. 3011.
29. Nicholls D., Seddon K. R. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 2747.
30. Kariyama K. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, p. 1547; C. A., 1976, vol. 85, 47157.
31. Traverso O., Horvath E., Sostero S. — Ann. Univ. Ferrara. Sez. V, 1974, vol. 3, p. 153; C. A., 1975, vol. 83, 18889; ЖХИМ, 1975, 6Б1438.
- 31a. Seel F., Wende P., Merco'lin H. E. et al. — Ztschr. anorg. und allem. Chem., 1976, Bd. 426, S. 198.
32. Clement R., Claude R., Mazeres C. — Chem. Commun., 1974, p. 654.
33. Pat. 2438427 (BRD), 1976; C. A., 1976, vol. 85, 5887.
34. Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 890.
35. Nametkin N. S., Tyurin V. D., Nekhaev A. I. et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377.
36. Nametkin N. S., Gubin S. P., Nekhaev A. I., Tyurin V. D. — Ibid., 1976, vol. 114, p. 299.
37. Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
- 37a. Rausch M. D., Higbie F. A., Westover G. F. et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 149, p. 245.
38. Pittman C. U., Jr., Smith L. R. — Ibid., 1975, vol. 90, p. 203.
39. Yasufuku K., Yamazaki H. — Ibid., 1977, vol. 127, p. 197.
40. Seyferth D., Nivert C. L. — Ibid., 1976, vol. 113, p. C65.
41. Несмеянов А. И., Шульгин Г. Б., Корнева Л. М., Рыбинская М. И. — ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 1091.
42. Наметкин Н. С., Губин С. И., Добров И. К. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1439.
43. Несмеянов А. И., Шульгин Г. Б., Рыбин Л. В. и др. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2032.
44. Nesmeyanov A. N., Shulgin G. B., Fedorov L. A. et al. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 69, p. 429; Несмеянов А. И., Баран А. М., Постнов В. И., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1980, т. 250, с. 371.
45. Besancon J., Tirouflet J. — Rev. chim. minér., 1968, vol. 5, p. 363; C. A., 1969, vol. 70, 68483; Несмеянов А. И., Зайцева И. И., Юрьева Л. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1420.
46. Gubin S. P., Khandkarova V. S. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
- 46a. Несмеянов А. И., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.
47. Connor J. A., Jones E. M., Lloyd J. P. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. C20.
- 47a. Moser G. A., Fischer E. O., Rausch M. D. — Ibid., 1971, vol. 27, p. 379.
48. Brünner H., Zukas R., Woditsch A. — Ibid., 1978, vol. 161, p. C49.
49. Pavlik I., Handlir K., Dvozak V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, vol. 30, p. 3052.
50. Pavlik I., Handlir K. — Ibid., 1966, vol. 31, p. 1958.
51. Omota Y., Kobayashi R., Nakada Y., Suqiyama N. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
52. Astruc D., Dabard R. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 111, p. 339.
53. Pavlik I., Klikorka J., Handlir K. — Ztschr. Chem., 1968, Bd. 8, S. 390.
54. Pavlik I., Klikorka J., Handlir K., Sedlmayer P. — Ibid., 1966, Bd. 6, S. 427.
55. Carty P., Dove M. F. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 125.
56. Hauser C. R., Cain C. E. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 1142.
57. Uhlemann E., Dietze F. — Ztschr. anorg. und allem. Chem., 1972, Bd. 393, S. 215.
58. Uhlemann E., Dietze F. — J. prakt. Chem., 1973, Bd. 315, S. 31.
59. Hiromu I., Tadamasa O. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 2497.
60. Dietze F., Butter E., Uhlemann E. — Ztschr. anorg. und allem. Chem., 1973, Bd. 400, S. 51.
61. Casellato U., Vidali M., Vigato P. A. et al. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 299.
62. Vigato P. A., Casellato U., Clemente D. A., Bandoli G. — J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973, vol. 35, p. 4131.
63. Балабанов Е. И., Берлин А. А., Парини В. П. и др. — ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1123.
64. Fleischmann W.-D. Diss. Dokt. Naturwiss. München: Fak. allem. Wiss. Techn. Univ. 1972, S. 99; ЖХИМ, 1974, 2Б187Д.
65. Omote Y., Kobayashi R., Suqiyama N. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 2896.
66. Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K. — Ibid., 1968, vol. 41, p. 1897.

67. Jaim S. C., Rivest R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1579.
68. Singh P. P., Shand R., Rivest R. — Ibid., 1975, vol. 37, p. 45; Moynahan E. B., Popp F. D., Werneke M. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 19, p. 229.
69. Booth D. J., Rockett B. W. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 121.
70. Hanic F., Sevcik J., McGandy E. L. — Chem. zvest., 1970, sv. 24, s. 81.
71. Mann K. R., Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1180; Wollmann R. G., Hendrickson D. N. — Ibid., 1977, vol. 16, p. 3079.
72. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 706; Cullen W. R., Ien E. S. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, p. C13; Maque J. T., Nutt M. O. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 1259.
73. Bitterwolf T. E. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. 347; Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M. — Ibid., 1978, vol. 91, p. 87.
74. Tamio Hayashi, Takaya Mise, Makoto Kumada. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4351.
75. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 1103.
76. Rosenblum M., Santer J. O. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 5517.
77. Rosenblum M., Santer J. O., Howells W. G. — Ibid., 1963, vol. 85, p. 1450.
78. Pavlik I., Subrt J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1967, vol. 32, p. 76.
79. Aly M. M., Benthorpe D. V., Bramley R. et al. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 887.
80. Pavlik I., Doskoil J. — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubicich, 1967, sv. 15, s. 5; C. A., 1968, vol. 68, 81722.
81. Cerichelli G., Illuminati G., Ortaggi G. et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 357; Bitterwolf T. E. — Ibid., 1977, vol. 141, p. 355; Cerichelli G., Ortaggi G. — Ann. chim. (Ital.), 1974, vol. 64, p. 129; C. A., 1977, vol. 86, 4726.
82. Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 269; Ruf W., Fuler M., Siebert W. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 64, p. C4; Siebert W., Ruf W., Schaper K. I., Renk T. — Ibid., 1977, vol. 128, p. 219; Renk T., Ruf W., Siebert W. — Ibid., 1976, vol. 120, p. 1; Алексанян В. Т., Кумельфельд Я. М., Матерукоева Р. Б., Смирнова Е. М. — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 663.
83. Floris B., Illuminati G., Jones P. E., Ortaggi G. — Coord. Chem. Revs, 1972, vol. 8, N 1, p. 39; РЖХим, 1973, 2Б1184.
84. Little W. F., Berry R. A., Kannan P. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2525.
85. Neuse E. W., Crossland R. K., Koda K. — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 2409.
86. Curphey T. J., Santer J. O., Rosenblum M., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5249.
87. Bitterwolf T. E., Lind A. C. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 197.
88. Lentzner H. L., Watts W. E. — Chem. Commun., 1970, p. 26.
89. Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 4343.
90. Bitterwolf T. E., Ling A. C. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. C15.
91. Ballhausen C. J., Dahl J. P. — Acta chem. scand., 1961, vol. 15, p. 1333.
92. Bitterwolf F. E., Ling A. C. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. C29.
93. Saito E. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 3539.
94. Rimmel P., Sommer J., Sandström J., Seita J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 175.
95. Hunt D. F., Russell J. W., Torian R. L. — Ibid., 1972, vol. 43, p. 175.
96. Foster M. S., Beauchamp J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 4814.
97. Trijan D. S., Weinmann J. L. — Ibid., 1957, vol. 79, p. 6566.
98. Trijan D. S., Bacskai R. — Ibid., 1960, vol. 82, p. 5010.
99. Hill E. A., Buck I. S. — Ibid., 1961, vol. 83, p. 4216.
100. Hill E. A., Richards J. H. — Ibid., p. 3840.
101. Moise C., Sautrey D., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 4562; РЖХим, 1972, 12Ж41.
102. Hon F. H., Tidwell T. T. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
103. Baker A. W., Bublitz D. E. — Spectrochim. acta, 1966, vol. 22, p. 1787.
104. Toma S., Perjessy A. — Chem. zvest., 1969, sv. 23, s. 343.
105. Энштейн Л. М., Ахкинадзе Л. Д., Рабичева С. О., Казизына Л. А. — ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 128.
106. Yoshida Z.-I., Osawa E. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4019.
107. Schlögl K., Fried M. — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
108. Horspool W. H., Sutherland R. G., Sutton J. R. — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3085.
109. Epton R., Marr G., Rogers G. K. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. C42.
110. Post E. W., Cooks R. G., Kotz J. C. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1670.

СТЕРЕОХИМИЯ ФЕРРОЦЕНОВ¹

π -Циклопентадиенильные производные металлов представляют большой интерес для стереохимии, поскольку при соответствующем замещении в них возникает хиральность планарного типа. Хиральная плоскость, столь редкая в чисто органических структурах, широко распространена в металло-органических соединениях; она присутствует также в π -ареновых, π -олефиновых и других аналогичных комплексах.



Незамещенное π -связанное циклопентадиенильное кольцо ахирально (Ia); введение одного или нескольких одинаковых заместителей X (Ib, Ib') приводит к прохиральному фрагменту. При наличии двух заместителей разных сортов X и Y возникает хиральная структура Ic. Однако заместители разных сортов могут быть расположены так, что тоже дают ахиральную молекулу Id.

Ферроцен содержит два π -циклопентадиенильных фрагмента, благодаря чему возникают дополнительные возможности для возникновения хиральной структуры. С одной стороны, — за счет комбинаций, характерных для сочетания двух хиральных фрагментов любой природы, приводящих к диастереомерам. С другой стороны, — за счет специфических конформационных процессов, связанных с изменением взаимного расположения π -циклопентадиенильных колец благодаря повороту относительно оси симметрии молекулы.



Ферроцен ($X=Y=H$) в шахматной конформации IIa, IIb принадлежит к точечной группе симметрии C_{5v} , а в заслоненной конформации IIб — к точечной группе D_{5h} . Хотя структура IIб является энергетически менее выгодной, энергия активации крутильного конформационного перехода вокруг оси, проходящей через атом металла и центры пятичленных колец (в самом ферроцене — ось C_5), мала и конформационное равновесие IIa \rightleftharpoons IIб при обычных температурах устанавливается практически свободно. В результате эффективная симметрия так называемой «средней структуры» соответствует точечной группе D_{5h} . Для 1,1'-дизамещенных ферроценов ($X \neq H$ и $Y \neq H$) аналогичным образом происходит повышение симметрии средней структуры от C_1 до C_s .

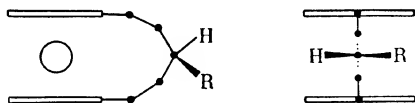
При $X \neq Y$ конформации IIa и IIб хиральны и энантиомерны, но в силу легкости крутильного конформационного перехода средняя структура IIб ахиральна, т. е. ситуация вполне аналогична конформационному равновесию в 1,2-дизамещенных этанах.

¹ Эта глава написана доктором химических наук В. И. Соколовым.

Хироптические свойства соединений ферроценового ряда определяются природой ферроценового хромофора, они дают информацию об электронных переходах в этой π -комплексной системе. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм применяются для конфигурационных корреляций и конформационного анализа замещенных ферроценов.

Ранние работы по стереохимии оптически активных ферроценов подробно рассмотрены в двух обзорах Шлэгля [1, 2]. Абсолютные конфигурации энантиомерных металлоценов, установленные к 1973 г., приведены в «Атласе стереохимии» Клайна и Бэкингема [3]. Общие вопросы, касающиеся планарной хиральности, точечных групп симметрии молекул, абсолютной конфигурации, обсуждаются в монографии [4].

Наличие гетероаннулярного мостика достаточной длины в ферроценофанах несколько ограничивает свободу крутильного конформационного перехода относительно главной оси. Однако величина барьера между парой энантиомерных конформаций, судя по данным ЯМР-спектроскопии, не возрастает². Благодаря свободной вибрации около заслоненной конформации средняя структура простых ферроценофанов остается ахиральной. В случае структурно симметричного мостика простые $[n]$ ферроценофаны относятся к точечной группе C_{2v} , это структура 116 при $X=Y$. Замещение в мостике может привести к молекулам с хиральным центром, которые будут рассмотрены в следующем разделе. Однако при нечетном n замещение у центрального атома мостика устраняет только одну из плоскостей σ_v и ось C_2 , понижая симметрию молекулы до C_s , как можно увидеть на примере [5]ферроценофанов:

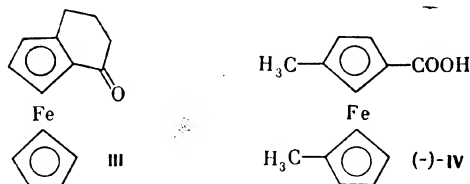


В спектрах ЯМР такого производного ($R=Ph$) найдена неэквивалентность положений 2 и 5 цикlopентадиенильного кольца, что приписывается диастереотопии [6, 7]. В действительности причина этой неэквивалентности — обычная геометрическая изомерия, *син*—*анти* по отношению к R или H . С тех пор как была распознана в качестве самостоятельного явления диастереотопия ядер, ее часто принимали за геометрическую изомерию из-за недостаточного знакомства с сутью явления. Приведенный любопытный пример обратной путаницы крайне редок; чтобы избежать такой ошибки, следует помнить, что диастереотопия может присутствовать только в хиральной молекуле.

1. ПЛАНАРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ

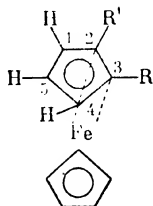
Первое оптически активное производное ферроцена, имеющее хиральность планарного типа, получено в 1959 г. Томсон [8] расщепил на энантиомеры ферроценоциклогексенон- Δ^2 (III) через *l*-ментилгидразон с последующей регенерацией карбонильного соединения, которое имело высокий угол вращения, что в дальнейшем оказалось характерным для 1,2-циклических конформационно жестких производных ферроцена. Абсолютная конфигурация планарно хирального ферроцена, *S*-(—)1,1'-диметилферроцен-3-карбоновой кислоты (IV), послужившая надежным стандартом и отправным пунктом для многочисленных корреляций, впервые была определена прямым рентгеноструктурным методом в 1967 г. [9]. Большая часть имеющейся в настоящее время информации об оптически активных ферроценах получена венской школой Шлэгля.

² В случае одно- или двухатомного мостика внутренняя подвижность молекулы может резко уменьшиться. В таком случае реализуется, с искажением общего скелета, ахиральная заслоненная конформация, как в случае (1,1'-ферроценилен)дифенилсилана [5].



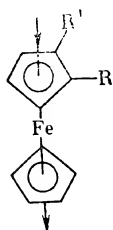
Стереохимические формулы дают ясное представление об абсолютной конфигурации энантиомеров планарно хиральных соединений. Однако номенклатура имеет некоторые особенности, которые следует рассмотреть.

В настоящее время существуют две системы называния планарно хиральных металлоценов, основанные на общепринятой стереохимической *R*—*S*-номенклатуре Кана—Ингольда—Прелога [10]. Различие заключается в том, что, согласно одной системе [2, 3], каждый атом пятичленного цикла рассматривается условно как хиральный центр, имеющий в качестве заместителей два соседних атома того же кольца, связанную с ним группу и атом металла. Относительный порядок старшинства определяется по обычным правилам, и каждому кольцевому атому, входящему в хиральный фрагмент, присписывается конфигурационный индекс.



Пусть порядок старшинства такой: $\text{Fe} > \text{C}_{\text{Cp}} > \text{R} > \text{R}' > \text{H}$ (C_{Cp} — атом цикла, нумерация произвольная), тогда для C_2 : $\text{Fe} > \text{C}_3 > \text{C}_1 > \text{R}'$, конфигурация $2S$; для C_3 : $\text{Fe} > \text{C}_2 > \text{C}_4 > \text{R}$, конфигурация $3R$. Железо вовсе не обязательно является самым старшим заместителем; введение в качестве R более тяжелого атома (брома, ртути) изменяет порядок старшинства. Заметим, что при $\text{R} = \text{R}'$, когда молекула ахиральна, двум структурно одинаковым «углеродным центрам» будут обязательно приспаны противоположные конфигурационные индексы: $2S$ и $3R$.

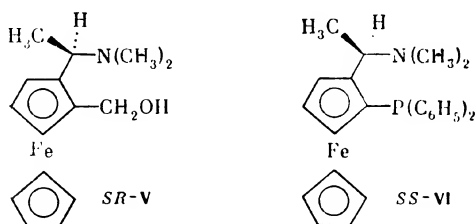
Другая система [11, 12] рассматривает планарно хиральный фрагмент как единое целое. Наблюдатель смотрит вдоль главной оси молекулы



со стороны, ближайшей к дивалентному кольцу (хиральному фрагменту). Если при этом кратчайший путь от старшего заместителя к младшему следует по направлению часовой стрелки ($\text{R}' > \text{R}$), то конфигурация R , если же против ($\text{R}' < \text{R}$), — то S . Уги и сотр. [12] подчеркнули, что металлоцены принадлежат к хироидам класса *a*, по Руху [13], только при наличии в кольце двух различных заместителей. Если же их число больше, то молекула принадлежит к хироидам класса *b*, для которых не существует понятия гомохиральности [4, 13] и, строго говоря, не должна применяться *R*—*S*-номенклатура, предполагающая существование двух непрерывающихся конфигурацион-

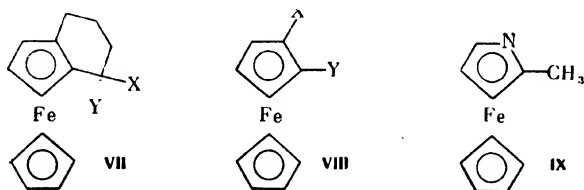
ных рядов. Однако в практических целях для называния энантиомеров пользоваться *R*—*S*-системой можно.

В отличие от предыдущей системы абсолютная конфигурация планарно хиральной молекулы описывается *одним* конфигурационным символом, что не только удобно, но и отражает целостность хирального фрагмента. Поэтому применение к металлоценам системы Шлэггя—Уги [11, 12] следует считать предпочтительным³ с принципиальной точки зрения. Если в молекуле есть другие элементы хиральности, то символы конфигурации предложено записывать последовательно в следующем порядке элементов: центр $>$ ось $>$ плоскость. Так, энантиомеры V и VI, имеющие тождественную абсолютную кон-



фигурацию углеродного хирального центра в боковой цепи, должны быть названы *SR*-V и *SS*-VI соответственно. Хотя оба энантиомера принадлежат к одному конфигурационному ряду по хиральной плоскости, их вторые конфигурационные символы оказываются различными при правильном применении правил старшинства. Во избежание недоразумений конфигурационный символ, относящийся к планарному хироиду, иногда целесообразно снабжать подстрочным индексом *p* (plane).

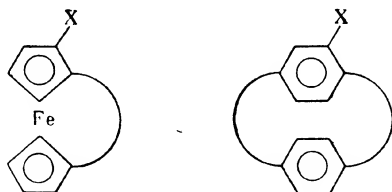
Известны определенные трудности в получении чистых позиционных гомоаннулярных изомеров дизамещенных ферроценов. При введении второго заместителя в монозамещенный ферроцен образуются, вообще говоря, три изомера: ахиральный гетероаннулярный 1,1'-изомер и два гомоаннулярных — 1,2- и 1,3-изомеры, обозначавшиеся раньше так же, как α и β . Приписывание структуры двум последним долгое время представляло весьма трудную задачу [2]. Сейчас большую помощь в этом оказывает ЯМР-спектроскопия, особенно ¹³C. Синтез чистых позиционных гомоаннулярных изомеров дизамещенных ферроценов осуществляется либо с применением дизамещенного циклопентадиенида известной структуры, что бывает крайне редко, если не считать индентильных производных, либо с избирательным введением второго заместителя в положение 2, что рассмотрено в других главах этой книги. Последний вариант связан или с образованием конденсированного цикла, или по крайней мере циклического переходного состояния (интермедата), как при литировании аминотилферроценов. В силу этого обстоятельства громадное большинство планарно хиральных оптически активных ферроценов относится к 1,2-ряду: это соединения типа VII или VIII.



³ Соображения Шлэггя по вопросу стереохимической номенклатуры металлоценов отражены в его обзоре [2].

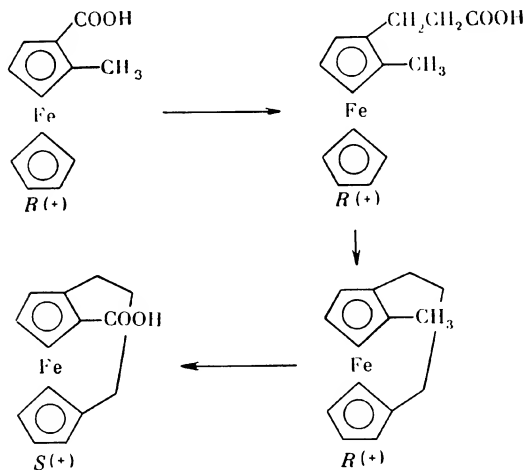
2-Метилазферроцен (IX) того же ряда не принадлежит ни к одному из этих классов. Он был разделен через соль с оптически активной кислотой, (—)-энантиомеру приписана конфигурация *R* на основании кривых ДОВ [14].

Корреляции нескольких 1,2-дизамещенных ферроценов, содержащих пространственные функциональные группы, представлены на схеме 1 [11, 15—18], которая включает также и переход к конденсированным бициклическим структурам. Один из путей корреляции основан на замечательной структурной аналогии, которая существует между ферроценофанами и пара-циклофанами, различающимися наличием или отсутствием атома металла между ароматическими циклами разного размера. Хотя этого нельзя было утверждать *a priori*, изучение ДОВ позволило установить стереохимическое



сходство соответствующих энантиомеров и связь между абсолютными конфигурациями молекул разных классов [19, 20].

Оптическая чистота 2-метилферроценкарбоновой кислоты была установлена методом изотопного разбавления [21], абсолютное вращение *R*-энантиомера $[\alpha]_D = +53^\circ$. Эта кислота была превращена также в 2-метил[3]ферроценофан [17].



Аналогичная корреляция проведена для 3-метилферроценкарбоновой кислоты [17]. С другой стороны, карбоксильная группа прямо введена в молекулу [3] ферроценофана через ацилирование $(C_6H_5)_2NCOCl$, как показано ниже. Изомерные карбоновые кислоты разделены хроматографически, и оптическое расщепление проведено с помощью α -фенилэтиламина [1].

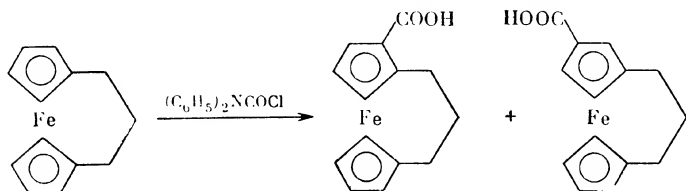
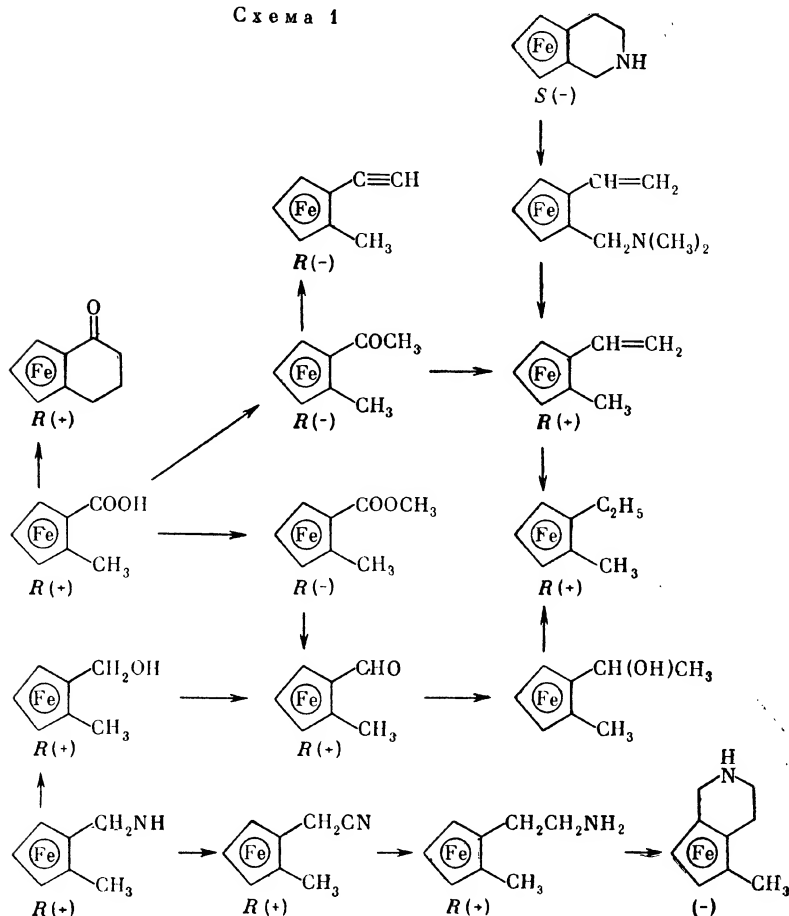


Схема 1



Энантиомерная чистота некоторых карбоновых кислот ферроценового ряда была определена методом жидкостной хроматографии под давлением [22]. Недавно 30 энантиомерных 1,2- и 1,3-дизамещенных ферроценов известной конфигурации и энантиомерной чистоты были приготовлены [23] для анализа их хирооптических свойств на основе теории хиральных функций Руха—Шонхофера [24].

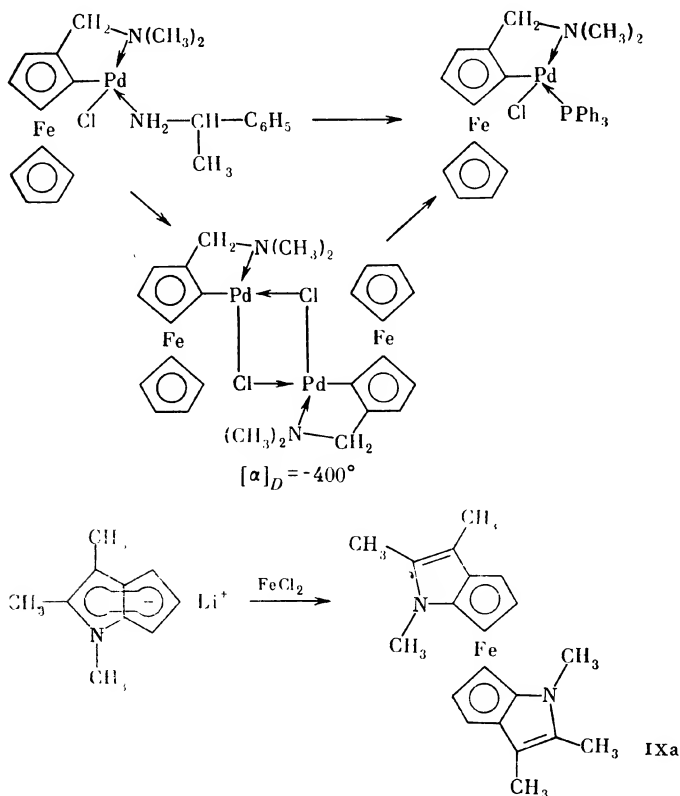
Планарно хиральный ферроцен с конденсированным хелатным металлоциклом был подвергнут оптическому расщеплению через диастереомерный комплекс с α -фенилэтиламином [25] с помощью хроматографии.

Лиганд затем был обменен на ахиральный (трифенилфосфин) или удален, что привело к димеру с очень высоким углом вращения: $[\alpha]_D = -400^\circ$ (схема 1а). Сравнение с α -метильным аналогом (см. далее), конфигурация которого известна, позволяет установить *S*-конфигурацию этого энантиомера.

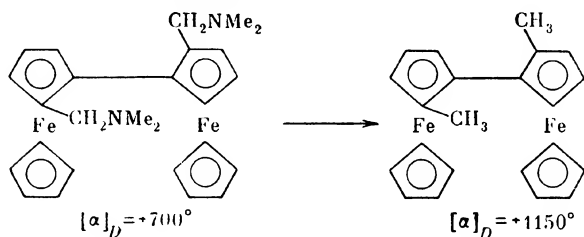
Наличие двух планарно хиральных фрагментов в одной молекуле приводит к появлению двух диастереомеров (рацемата и *мезо*-изомера). Пока вообще известно еще сравнительно мало тетразамещенных ферроценов с различными заместителями (см., например, [15]). Недавно прямым методом получено конденсированное соединение IXa [26].

Аналогичная ситуация возникает и для биферроценилов. Шлёгль и Роккетт [1, 27, 28] получили биферроценилы с двумя диметиламинометильными группами. Чтобы решить вопрос, какой из двух диастереомеров явля-

Схема 1а



ется рацематом, а какой — мезо-формой, применили расщепление с помощью дибензоилвинной кислоты. Рацемические амины дали энантимеры с очень высоким углом вращения и были переведены в оптически активные диметилбиферроценилы.

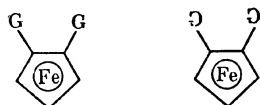


На этих моделях было проведено исследование конформационного состояния биферроценилов с помощью ДОВ и КД [1, 25].

Долгое время полагали, что рацемизация планарно хиральных металлоценов без разрушения молекулы невозможна, и такую возможность вообще не принимали во внимание. Затем оказалось, однако, что некоторые замещенные ферроцены при нагревании в полярных растворителях претерпевают рацемизацию, которая катализируется протонными или льюисовскими кислотами, например AlCl_3 [29, 30]. Наиболее подвержены рацемизации ацилферроцены и ферроценовые кислоты. В нитрометане при 95°C в присутствии HClO_4 процесс подчиняется кинетике первого порядка и проходит внутримолекулярно. Обмена цикlopентадиенильными фрагментами с другими молекулами

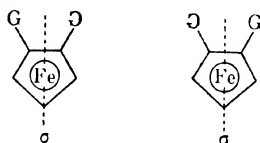
и даже обмена дейтерием со средой не происходит. Алкилферроцены, а также производные бенхротрена и цимантрена в этих условиях устойчивы к рацемизации.

Гольдберг и Бейли [31] исследовали экспериментально специальную ситуацию, когда два заместителя в одном кольце ферроцена структурно одинаковы и хиральны. При этом они могут обладать одной и той же или противоположными конфигурациями хиральных центров в заместителях. Для обозначения хирального заместителя в стереохимии принято пользоваться хиральной буквой (G или F). Если оба хиральных заместителя обладают тождественной конфигурацией G, то молекула хиральна и является зеркальным отображением аналогичной молекулы с энантиомерной конфигурацией заместителей \bar{G}



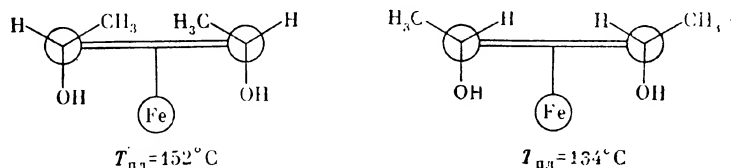
рацемическая пара

Другая пара изомеров получается, если оба заместителя имеют противоположные конфигурации:



Будучи различны обе эти молекулы ахиральны, поскольку каждая имеет плоскость симметрии; они образуют пару ахиральных диастереомеров, называемых псевдоасимметрическими изомерами. Стереогенный элемент в этих молекулах — псевдоасимметрическая плоскость. В цитируемой работе были получены псевдоасимметрические изомеры, имеющие $G = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, построенные на основе (+)- и (-)-карбоментоксиуксусных кислот.

Другой пример псевдоасимметрических пар — 1,2-бис-(α -оксиэтил)-ферроцены — построили Моиз и Мюнье [32]. Одновременно получалось рацемическое соединение с т. пл. 110°C .

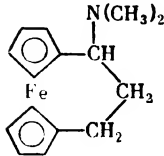


II. ЦЕНТРАЛЬНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ

Молекулы, хиральность которых связана с наличием хирального центра в замещающей группе ферроцена, не имеют каких-либо особенностей в стереохимическом отношении, если отсутствует специфическое взаимодействие этого центра с ферроценильной системой. Это взаимодействие может быть двух видов: с возникновением планарно хирального фрагмента или без такового. К настоящему времени получено немало оптически активных ферроценов, содержащих хиральный центр в α - или β -положении по отношению к металлоценильному ядру. В громадном большинстве случаев хиральным центром является асимметрический атом углерода. В последнее время приготовлены в оптически активной форме также соединения с асимметрическим кремнием.

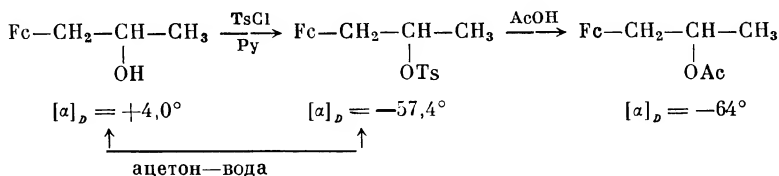
Ключевыми соединениями для получения «углеродных» энантиомеров служат амины, которые довольно легко подвергаются оптическому расщеплению с помощью широко применяемых кислотных реагентов. Лучшая и прекрасно воспроизводимая методика разделения на энантиомеры 1-диметиламиноэтилферроцена предложена Гокелем и Уги [33]. В табл. 1 приведены сведения о центрально хиральных оптически активных (аминоалкил)ферроценах.

Таблица 1. Оптически активные (аминоалкил)ферроцены

Амин	Расщепляющий агент	$[\alpha]_D$	Оптическая чистота, %	Литература
$\text{Fc}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	(+)-Винная кислота	$-20,0^\circ$	95	[34]
	(+)-О,О'-Динитродифеновая кислота	$+21,0^\circ$	100	
$\text{Fc}-\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	(+)-Винная кислота	$\pm 14,2^\circ$	100	[33]
$\text{Fc}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$	Дибензоил-(+)-винная кислота	$-26,1^\circ$	95	[35]
$\text{Fc}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{CH}_3$	Дибензоил-(+)-винная кислота	$+3,55^\circ$	100	[36]
	(+)-Винная кислота	$-31,0^\circ$?	[37]
$\text{Rc}-\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ (см. *)	(+)-Винная кислота	$-12,0^\circ$?	[38]

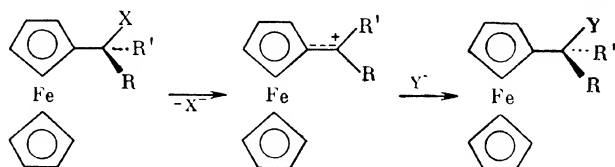
* $\text{Rc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{RuC}_5\text{H}_5$ — производное рутеноцена.

Энантиомерные β -функционально замещенные ферроцены были впервые получены в 1969 г. [39, 40] исходя из карбинола — 1-ферроценилпропанола-2, кислый фталат которого был разделен с помощью стрихнина.

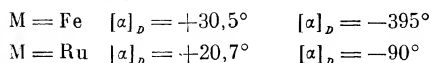
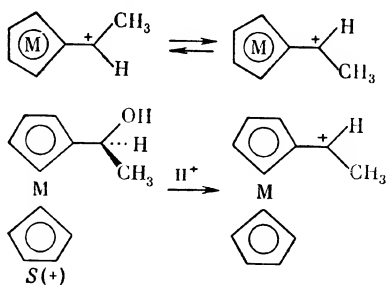


Одновременно был проведен стереоспецифический синтез геометрических изомеров *экзо*—*эндо*-типа и кинетические исследования сольволиза. Результаты изучения кинетики и стереохимии показали наличие специфического участия металлоцентильной системы, вследствие чего процессы нуклеофильного замещения у β -углеродного атома протекают с полным сохранением конфигурации (в отличие от органических соединений). Природа этого явления, как и природа повышенной стабильности β -ферроценилкарбениевых ионов, не получила в дальнейшем должного внимания.

Значительно более исследованы α -функционально замещенные ферроцены и часто встречающиеся в их реакциях интермедиаты — α -ферроценилкарбениевые ионы. 1-Ферроценилэтиламин впервые получили в виде обоих энантиомеров Шлёгль и Фрид в 1964 г. [34]. Однако более широкий размах приняли стереохимические исследования α -замещенных алкилферроценов после разработки удобного пути синтеза и расщепления его N,N-диметильного производного [12, 33, 41]. Основной интерес сосредоточился на стереохимии нуклеофильного замещения у углеродного центра, соседнего с ферроценильным ядром. Оказалось, что во всех случаях, за немногочисленными исключениями, из-за стерических препятствий происходит сохранение конфигурации. Этот нетривиальный стереохимический результат вызван аномально-высокой химической и конфигурационной стабильностью интермедиата — α -ферроценилкарбениевого иона. Нуклеофильное замещение происходит по S_N1 -механизму с образованием катионного интермедиата, структура которого лишь очень приблизительно отражается приведенной формулой.



Распределение положительного заряда и структура α -металлоценилкарбениевых ионов остаются предметом дискуссий [42—45] (см. гл. 12, раздел V. Е). Каков бы ни был механизм стабилизации, эти ионы обладают молекулярной хиральностью планарного типа, что было впервые доказано наблюдением диастереотопии ядер ^1H и ^{13}C в ЯМР спектрах ферроценилизопропилкарбениевого иона [46]. В дальнейшем удалось выделить несколько аналогичных катионов в кристаллическом виде, зарегистрировать оптическую активность их растворов и получить продукты нуклеофильного присоединения высокой оптической чистоты [47, 48]. Исследована также кинетика рацемизации в растворе 1-ферроценилэтильного катиона и поведение еще более стабильного рутениевого аналога [38, 49].



Переход от карбинола к α -металлоценилкарбениевому иону вызывает изменение знака вращения и увеличение угла, как это обычно наблюдается для планарно хиральных молекул. (Данные для ферроценового производного приведены к 100%-ной оптической чистоте.) Энергия активации, определенная поляриметрически в CF_3COOH для рацемизации $\text{Fc}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, равна $20,8 \pm 0,5$ ккал/моль ($88,7 \pm 2,0$ кДж/моль.) Соответствующий рутеноценовый катион $\text{Rc}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ не показал уменьшения оптического вращения в течение нескольких дней при 70°C (!); отсюда барьер вращения оценен по меньшей мере в 31 ккал/моль (130 кДж/моль). Такая высокая конфигурационная ста-

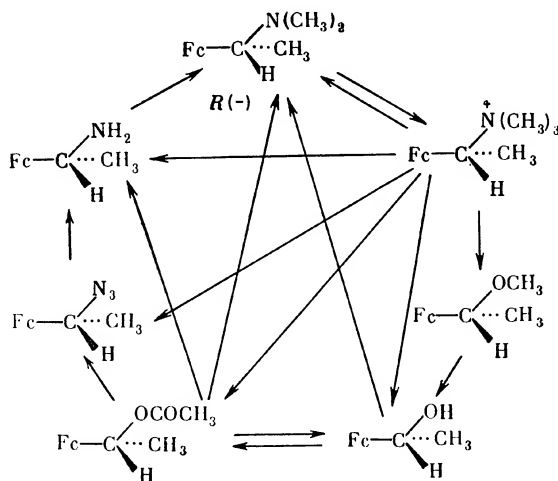
бильность может быть объяснена значительно большим взаимодействием положительного центра с металлом (через циклический π -лиганд или непосредственно) для рутения по сравнению с железом.

Ратайчак и Мистеркевич [50] получили оптически высокостабильный катион из [3]ферроценофанола-1, вращение которого в CF_3COOH не изменилось при комнатной температуре за 24 часа. Причина повышенной стабильности мостикового α -ферроценилкарбениевого катиона, вероятно, заключается в трудности достижения ахиральной конформации симметрии C_s , поскольку переходное состояние с α -атомом водорода в *эндо*-положении, реализующееся обычно, невозможно в данном случае.

Таким образом, конфигурация катиона, сохранение которой связано с высоким барьером вращения вокруг *экзо*-циклической связи, однозначно определяется конфигурацией исходной молекулы $\text{Fc}\dot{\text{C}}\text{RR}'\text{X}$. Такое однозначное соответствие с необходимостью требует, чтобы уходящая группа X удалялась в *экзо*-направлении и с той же стороны входила замещающая группа Y. Это обусловлено большей пространственной затрудненностью *эндо*-стороны в ферроценовой системе.

Многочисленные реакции замещения, стереохимия которых изучена для ряда α -производных [51], происходят с сохранением конфигурации [$\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , CH_2CH_3 (ферроценофан), X и Y = OH, OAlk, OTs, OAc, NH_2 , NR_2 , NR_3 , N_3 , CN, SR, CH_3 , C_6H_5 , $\text{CH}(\text{COOR})_2$]. На схеме 2 приведен пример стереохимических взаимодействий для гомохирального (*R*)-ряда [51].

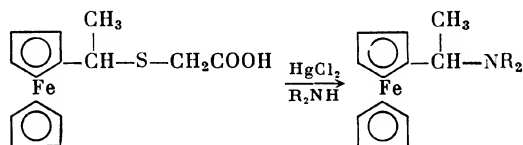
Схема 2



Особенно следует отметить разработанный французскими химиками [52] способ замены гидроксильной группы на С-нуклеофил (обработкой карбинола AlCl_3 и последующей реакцией с RLi), который оказался возможным благодаря очень высокой стабильности α -ферроценилкарбениевых ионов. В ряду ферроценофановых производных в некоторых реакциях наблюдается неполная энантиоселективность [53].

1-Ферроценилэтилтиогликолевая кислота расщеплена на энантиомеры с помощью эфедрина [54]. Катионный интермедиат образуется из нее при каталитическом разрыве связи углерод—сера с помощью солей ртути, в присутствии нуклеофилов происходит замещение [54, 55].

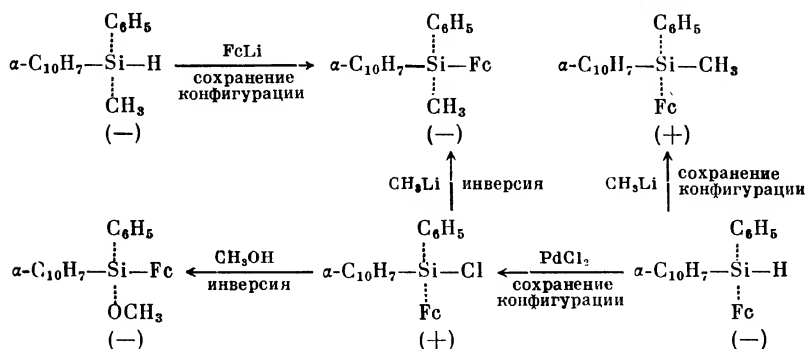
Энантиомерные аминалکیلферроцены находят некоторое применение в препаративном асимметрическом синтезе. 1-Аминоизобутилферроцен оказался наиболее эффективным асимметризирующим агентом в изонитрильной четырехкомпонентной конденсации Уги [55]: диастереомерное предпочтение



при образовании тетрапептида определенной конфигурации оказалось равным 91 : 9.

Оптически активные ферроценилсиланы с асимметрическим атомом кремния за последние годы интенсивно изучаются в лаборатории Корриу [56—58]. В кинетическом и стереохимическом аспектах поведение этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения у атома кремния резко отличается от рассмотренного выше поведения углеродных аналогов. Как обычно, в стереохимии кремния [59] оптическое расщепление проводилось через (—)-ментоксипроизводные, ферроценильный остаток вводился затем с помощью реакции кремнийорганического соединения с FcLi . Часть изученных реакций замещения приведена на схеме 3.

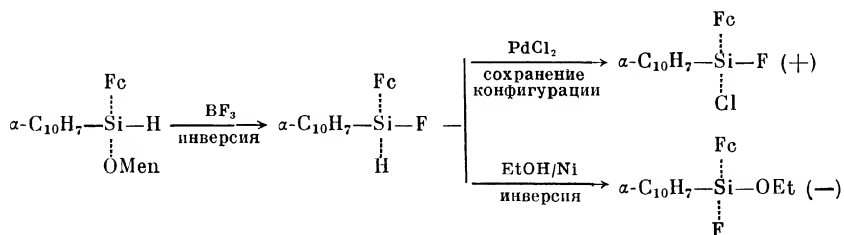
Схема 3



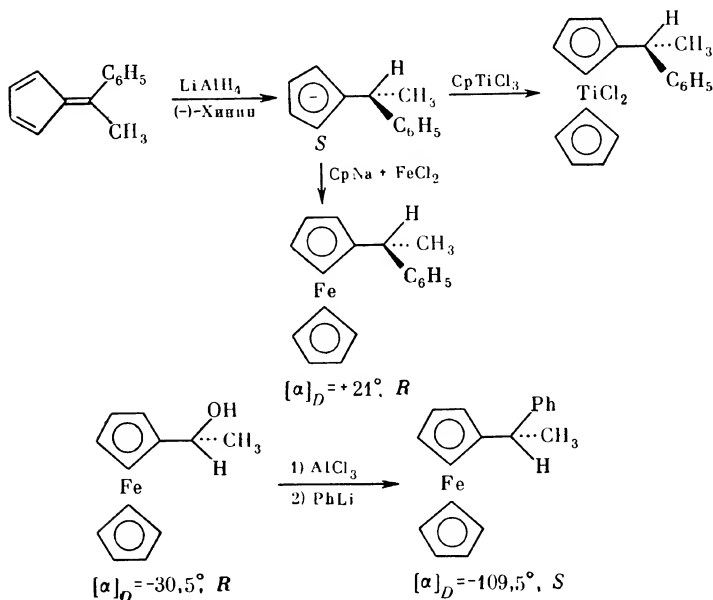
Видно, что в зависимости от природы реагентов с высокой степенью стереоселективности осуществляется либо инверсия, либо сохранение конфигурации.

Сtereохимические корреляции опираются на определенные ранее абсолютные конфигурации метилфенил- α -нафтилсилана и соответствующего хлорсилана [60, 61]. Показано, что при замещении у α -кремния (по отношению к ферроценильному ядру) не наблюдается стереохимического единообразия, которого можно было бы ожидать, если бы интермедиатом являлся хиральный стабильный катион силиция FcSiRR' . До сих пор не удалось получить никаких данных в пользу существования таких катионов [62, 63]. Совершенно ясно, что если в будущем и удастся наблюдать ионы с трехкоординационным кремнием в каких-либо специальных условиях, то тем не менее катионы силиция не являются интермедиатами в рассмотренных реакциях нуклеофильного замещения. Причину такого отличия от α -ферроценилкарбениевых ионов еще нельзя считать строго доказанной. Можно полагать, что это связано с характерной для кремния тенденцией к повышению координационного числа. Исследование кинетики рацемизации $\text{FcSiClRR}'$ под действием растворителей типа $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ показало [58], что этот процесс происходит именно по такому пути, но сделать выбор между пентакоординационным ионным и гексакоординационным ковалентным интермедиатами не удалось.

Недавно для того же ряда были изучены реакции, избирательно затрагивающие одну из двух активных групп у хирального кремния. При этом стереический ход этих реакций оказался противоположным [64].

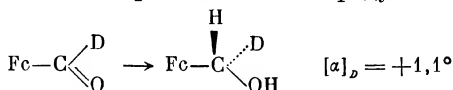


В некоторых случаях для получения оптически активных соединений использовался асимметрический синтез. Так, восстановление ацилферроценов известным реагентом LiAlH_4 + хинин [65] приводит к оптически активным α -ферроценилкарбинолам. Интересное асимметрическое восстановление таким реагентом разноразмещенного фульвена привело к оптически активному синтону, который Леблан и Моиз [66] смогли ввести не только в ферроценовую, но и в титаноценовую молекулу. Получив встречным синтезом 1-ферроценил-1-фенилэтан известной оптической чистоты, они смогли оценить степень асимметрического синтеза, которая оказалась равной 17%.

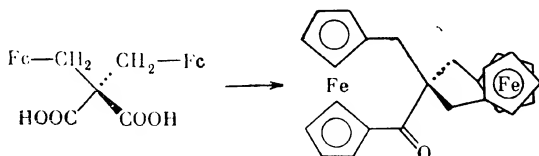


Недавно найден новый, энзиматический путь к оптически активным производным ферроцена с хиральным центром. Ратайчак и Мистеркевич [67] сообщили, что некоторые карбонильные соединения восстанавливаются ферментирующими дрожжами, действующим началом которых, как известно, является энзим алкогольдегидрогеназы. Большинство исследованных авторами ацилферроценов инертно, но ферроценальдегид, трифторацетилферроцен и [3]ферроценофанон-1 дали соответствующие спирты. Оптическая чистота последнего спирта была оценена примерно в 85% по сравнению с достигнутым ранее углом вращения [37]. Величина оптического вращения трифтомтилферроценилкарбинола неизвестна. Дрожжевое восстановление было также применено к 1*d*-ферроценальдегиду, при этом получен оптически активный α -*d*-ферроценилметанол [68]. Высокое оптическое вращение для соединения, хиральность которого обусловлена только заменой атома Н на D, позволяет предположить, что восстановление проходит стереоспецифично.

Это согласуется с поведением алкилальдегидов по отношению к дрожжевой алкогольдегидрогеназе [69]. Продукт имеет *S*(+)-конфигурацию.



Наконец, следует указать еще на синтез и хроматографическое расщепление спиранового ферроценофанового производного, проведенного двойной внутримолекулярной циклизацией [70].



III. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Возникновение второго хирального фрагмента в уже хиральной молекуле приводит к образованию двух диастереомеров. Поскольку переходные состояния, ведущие к диастереомерным продуктам, также диастереомерны, скорости их образования различны и два диастереомера образуются, вообще говоря, в неравных количествах. Отношение этих продуктов выражает «диастереомерное предпочтение» (diastereomeric preference), которое является частным случаем более общего явления — асимметрической индукции, происходящей в пределах одной молекулы.

Различные «орто»-циклизации монопроизводных ферроцена с хиральным центром в заместителе приводят к двум диастереомерам за счет использования диастереотопных 2- и 2'-положений. Степень стереоселективности в этих работах определялась редко, но получен значительный объем материала по стереохимическим корреляциям [1, 3]. Две серии фенилзамещенных ферроценоциклогексенонов были изучены французскими исследователями в Дижоне и Ренне, где наиболее широко ведутся работы по изучению оптически

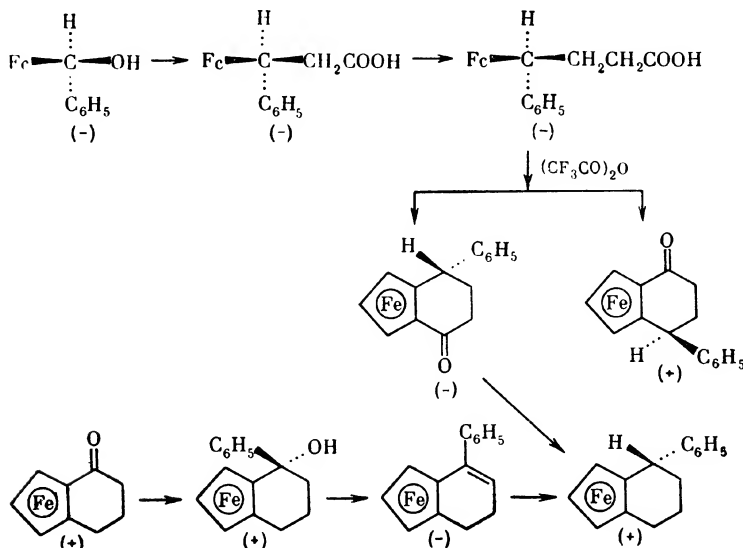
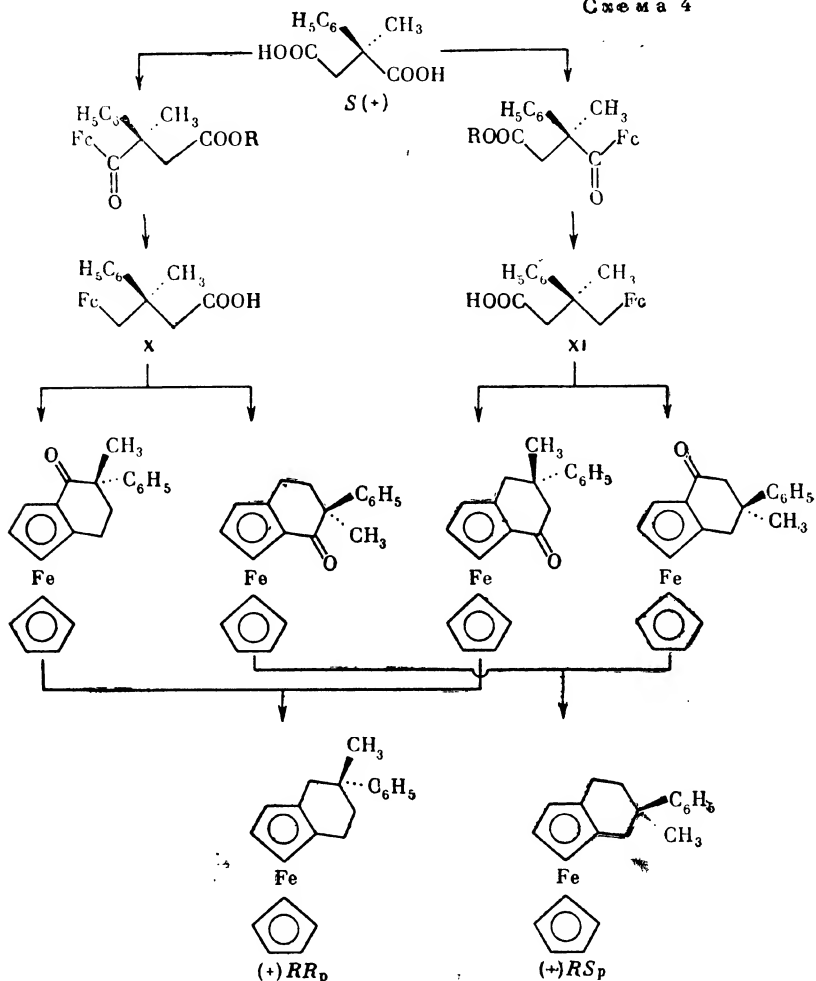


Схема 4



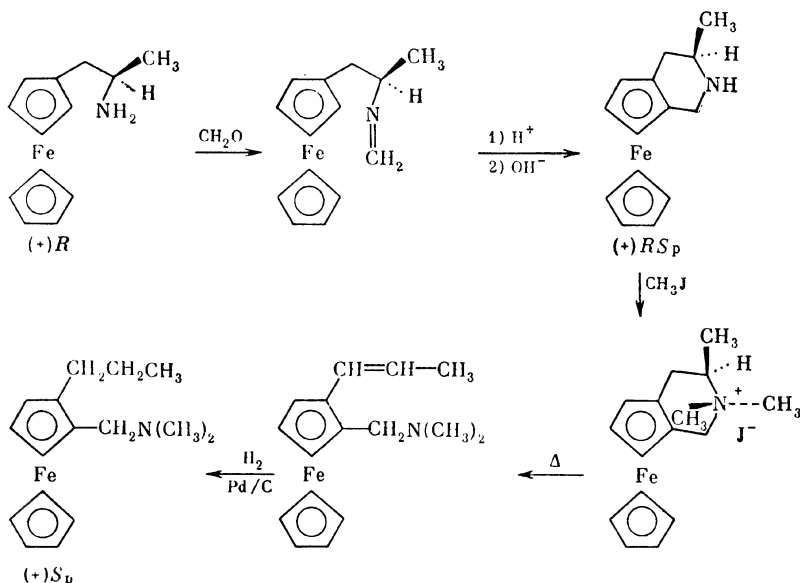
активных ферроценов. Первая серия [71, 72] содержит асимметрический углеродный центр в α -положении по отношению к ферроценовому ядру. Циклизация γ -ферроценилмасляной кислоты трифторуксусным ангидридом дала для рацемата ⁴ отношение диастереомерных кетонов 90 : 10. Оптически активный карбинол был получен восстановлением бензоилферроцена комплексом LiAlH_4 с хинином. С полным сохранением конфигурации он был переведен по реакции с натриймалоновым эфиром в кислоту, которая, в свою очередь, подвергалась частичному оптическому расщеплению α -фенилэтиламинном.

Во второй серии [74] были тщательно изучены конфигурационные отношения в ряду конденсированных циклов, содержащих асимметрический углерод в β -положении относительно металлоценовой части. Здесь были определены не только абсолютные конфигурации, но и оптическая чистота (методом изотопного разбавления с применением тритиевой метки). Абсолютные вращения энантиомеров и их конфигурация приведены на схеме 4. Стереоселективность при циклизации с возникновением планарного хироида выше для

⁴ Новейшие работы [73] показывают, что степень стереоселективности в реакциях образования хиральных фрагментов может зависеть от энантиомерной чистоты.

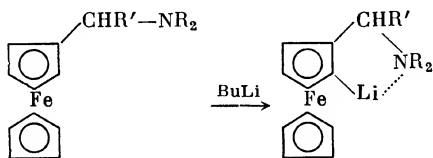
кислоты X (89%), чем для кислоты XI (60%). Предпочтительно образуется диастереомер, в котором более объемистый фенильный заместитель занимает псевдоэкваториальное *эндо*-положение. Абсолютная конфигурация одного ферроценоциклоксенона этого ряда была определена методом рентгеноструктурного анализа [75].

С высокой диастереомерной селективностью проходит асимметрическая циклизация энантиомерного 1-ферроценил-2-аминопропана по Пикте—Шпенглеру под действием формальдегида и кислоты.



Как нашли Ратайчак и Жмуда [76], энантиомерная чистота конечного продукта, определенная разделным интегрированием $\text{C}_6\text{H}_5-^1\text{H}$ сигналов диастереомерной соли с $(-)\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CF}_3)\text{COOH}$, была не менее 95%. О предпочтительной конфигурации планарного фрагмента не сообщалось, но с достаточной степенью надежности можно оценить ее как S_P при исходном *R*-амине на основании общих стерических соображений об относительном объеме метила и водорода.

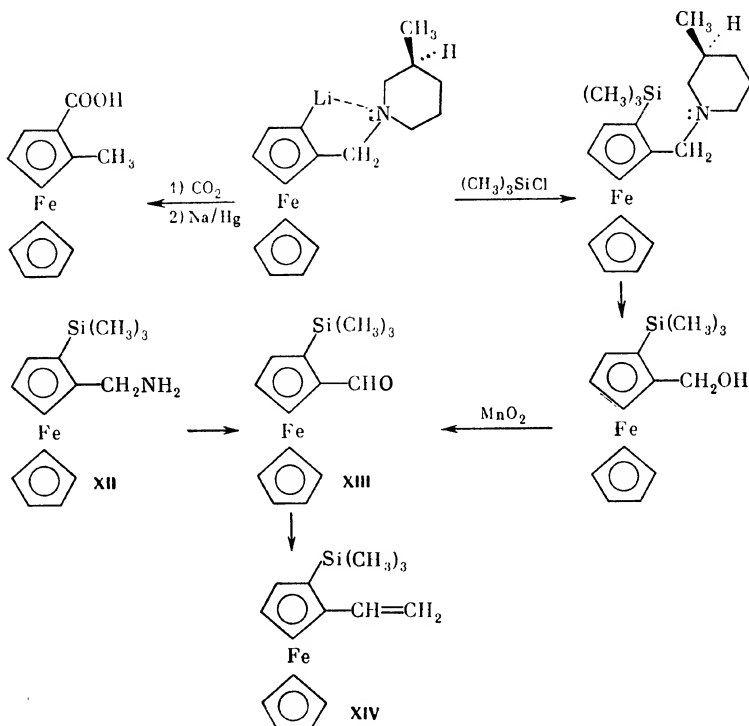
Интересные результаты получены при исследовании наведения планарной хиральности хиральным центром без циклизации для оптически активных аминокислотных производных ферроцена. Предметом тщательного изучения стало селективное орто-литирование диалкиламинометилферроценов, препаративно разработанное для ахиральных и рацемических субстратов Хаузером и Слокумом [77, 78].



Высокую степень внутримолекулярной асимметрической индукции впервые наблюдали японские авторы [79] при металлизировании $(+)\text{-}S\text{-}1$ -ферроценил-метил-2-метилпиперидина бутиллитием в смеси эфир—гексан. Литиевое производное было карбонизовано, и продукт превращен без дальнейшего затравливания планарно хирального фрагмента в $(-)\text{-}R_P\text{-}1$ -карбометокси-2-метил-

ферроцен. Оптическая чистота последнего оказалась равной 94% на основании прежних данных⁵ по углу вращения [80].

Из того же литиевого производного были приготовлены 2-триметилсилильные производные: альдегид, карбинол, метилзамещенные. Поскольку исходный 3-метилпиперидин имел оптическую чистоту 93%, авторы сочли стереоспецифичность 2-литирования полной (100%). Уги и сотр. [12, 81] привели доводы в пользу более низкой стереоселективности в этом конкретном случае. Получив прямым расщеплением оптически активный амин XII, они превратили его в альдегид XIII и далее в винильное производное XIV, угол вращения которого совпал с $[\alpha]_D = -885^\circ$ образца приготовленного не-



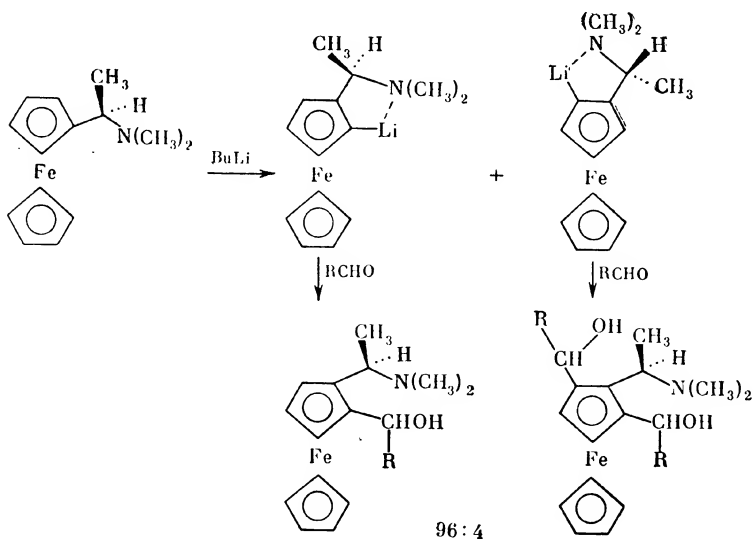
зависимым путем. Сравнение величин $[\alpha]_D$ 2-триметилсилилферроценил-альдегида, полученного из обеих серий, показало, что японские авторы имели дело с веществом, энантиомерная чистота которого составляла 67%, если считать, что в экспериментах Уги достигнута 100%-ная оптическая чистота. На этом основании немецкие авторы [81] заявили, что асимметрическая индукция в опытах Нодзак и сотр. [79] составляла около 70%.

Применив другой амин, а именно 1-диметиламиноэтилферроцен, они наблюдали большую стереоселективность, которую оценили равной 92% [12]. Это заключение также было основано на анализе продуктов реакции RLi с некоторыми реагентами. В отличие от предыдущей работы Уги и сотр. провели разделение диастереомерных продуктов и определили рентгеноструктурным методом абсолютную конфигурацию преобладающего диастереомера [82].

Асимметрический углерод *R*-конфигурации индуцирует преимущественное образование 2-литиевого производного⁶ с абсолютной конфигурацией

⁵ Оптическая чистота специально не была установлена; невозможность дальнейшего расщепления принималась как указание на 100%-ную оптическую чистоту.

⁶ Конечный продукт в большинстве случаев будет иметь конфигурационный символ *S* из-за порядка старшинства групп: $\text{Li} < \text{B} < \text{CH}_2 < \text{C(H, N)} < \text{C(H, O)} < \text{C(C, C)} < \text{Pd} < \text{Hg}$.



хиральной плоскости R_p . Смысл стереоселективности понятен: он определяется конформацией групп CH_3 и H в переходном состоянии, ведущем к литийорганическому соединению. *эндо*-Положение в пятичленном цикле, обращенное внутрь металлоценовой молекулы, пространственно затруднено, и занятие его более объемистой метильной группой неблагоприятно. В 1-диметиламиноэтилферроцене асимметризирующая группировка включена в хелатный цикл, поэтому естественно ожидать, что ее эффект проявляется сильнее, чем в 1-ферроценилметил-2-метилпиперидине. С этим как будто согласуются имеющиеся величины стереоселективности в одиотипной реакции (литирования) — 92 и 70%. Однако следует отметить, что эти цифры получены не для непосредственного продукта реакции RLi , а для вторичных, причем выход их далек от количественного. В единственном эксперименте, где описано препаративное разделение двух диастереомеров [12], суммарный выход 2-триметилсилильного производного, рассчитанный по весу продуктов, равен 60%. Хотя кажется весьма правдоподобным предположение, что диастереомеры близки по свойствам и сильное различие в потерях маловероятно, тем не менее различие в скоростях медленной реакции двух диастереомерных RLi с каким-либо реагентом типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ или $\text{R}'\text{CHO}$ может быть заметным. Поэтому остается некоторая доля сомнения в численной величине определенной Уги стереоселективности⁷, равной 92%, поскольку она может зависеть от природы второго реагента.

От этого недостатка свободно аналогичное определение степени стереоселективности прямого палладирования того же, энантиомерного 1-диметиламиноэтилферроцена [84]. Смесь двух диастереомерных палладийорганических соединений, имеющих структуру хелатных металлоциклов, получается сразу с выходом 84% при действии Na_2PdCl_4 в метаноле в присутствии ацетата натрия, как было показано для диметиламиноэтилферроцена [85]. По величине $[\alpha]_D$ этого продукта можно судить о диастереомерном составе смеси. Оба чистых диастереомера были выделены и определено их абсолютное вращение. Кроме того, один диастереомер приготовлен в оптически чистом виде через ртутное соединение (схема 5), причем оптическое вращение совпало. Степень стереоселективности прямого палладирования, определен-

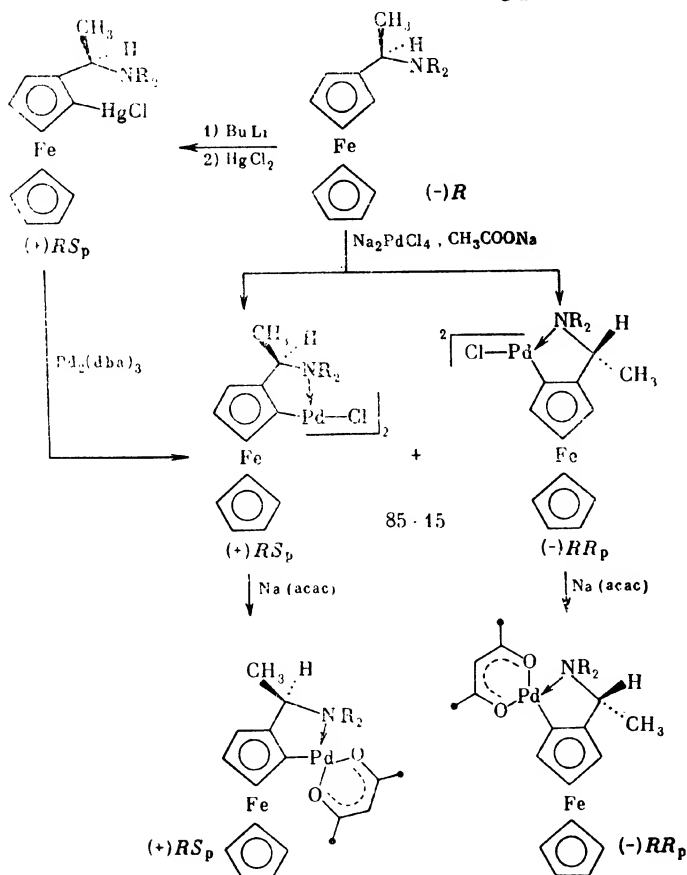
⁷ Степень асимметрической индукции при литировании (+)*R*-1-метоксиэтилферроцена была оценена приблизительно в 10 раз ниже [83]. Соответственно направляющее действие кислорода гораздо слабее, чем азота: 2-литиевое производное составляет немного более половины продукта металлизации.

ная из оптического вращения как хлоридов, так и ацетилацетонатов, оказалась равной 70%, т. е. соотношение диастереомеров 85 : 15. Как и следовало ожидать, предпочтительная конфигурация планарно хирального фрагмента (смысл стереоселективности) одинакова при литировании и палладирования, поскольку вызывается аналогичной пространственной ситуацией.

Энантиомерный $(+)$ - S -диметиламино-1-дейтерометилферроцен, приготовленный из соответствующего спирта, доступного через энзиматическое восстановление (см. выше), в условиях циклопалладирования дал преимущественно $(-)$ - SR_p -продукт [68], $[\alpha]_D = -6^\circ$, что отвечает примерно 1,5% избытка $(-)$ -энантиомера, если принять максимальное вращение равным -400° . Смысл асимметрической индукции планарной хиральности указывает, что более выгодно переходное состояние с атомом D в *эндо*-положении, т. е. согласуется с меньшим эффективным размером атома D по сравнению с H, на что указывают независимые литературные данные из других экспериментов.

Ацетат-ион, присутствие которого необходимо для циклопалладирования аминоктилферроценов, входит в координационную сферу комплекса в переходном состоянии, а не просто связывает эквивалент HCl. Это было показано применением в качестве катализаторов солей оптически активных карбоновых кислот. При этом из прохирального диметиламинометилферроцена получен оптически активный продукт циклопалладирования [86]. Таким обра-

Схема 5



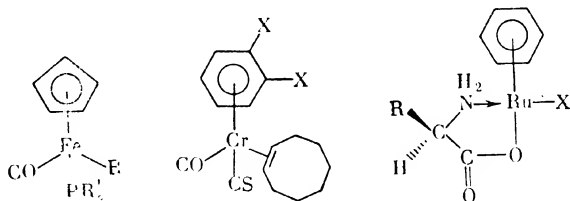
IV. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В СИСТЕМАХ, РОДСТВЕННЫХ ФЕРРОЦЕНУ

Три группы структур можно рассматривать в известной мере как стереохимически родственные ферроцену: 1) бис-циклопентадиенильные производные других металлов; 2) бис- π -лигандные производные железа (или других металлов), в которых один или оба лиганда отличны от циклопентадиенильного; 3) моно- π -лигандные производные переходных металлов.

Степень стереохимического подобия в этих трех группах может быть различной. Однако в качестве главной стереохимической характеристики, которая дает право говорить о таком подобии, при указанных вариациях структуры сохраняется планарная хиральность.

В каждой из этих трех групп есть дополнительные особенности. Если для таких металлов, как Ru, Os, Ni, Co, стереохимическая аналогия с ферроценом полная, то другие переходные металлы образуют соединения типа Cr_2VX или Cr_2TiX_2 . Поэтому для титаноцена, например, возможно возникновение хирального центра — атома металла. Эта ситуация была изучена французскими исследователями [91, 92].

При переходе от $\pi\text{-C}_5$ лигандов к $\pi\text{-C}_n$ ($n=3, 4, 6-8$) следует учитывать последствия изменения локальной симметрии лиганда. Так, пара-дизамещенные производные бензоциклопентадиенилжелеза или дибензолхрома, имеющие различные заместители, естественно, ахиральны. Наконец, замена одного π -лиганда на несколько монодентатных открывает богатые возможности для синтеза структур с хиральным атомом металла. Не касаясь здесь этой обширной самостоятельной темы, укажем только несколько примеров [93—95].



ЛИТЕРАТУРА

1. Шлӛгль К. — Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1424.
2. Шлӛгль К. — В кн.: Избранные проблемы стереохимии. М.: Мир, 1970.
3. Klyne W., Buckingham J. Atlas of stereochemistry. L.: Chapman and Hall, 1974.
4. Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1979. 243 с.
5. Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. — Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402.
6. Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И. — ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 1107.
7. Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И. — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.
8. Thomson J. B. — Tetrahedron Letters, 1959, N 6, p. 26.
9. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A. — J. Chem. Soc. A, 1967, p. 365.
10. Cahm R. S., Ingold C. K., Prelog V. — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 413.
11. Schlӛgl K., Fried M., Falk H. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
12. Marguarding D., Klusacek H., Gonel G., Hoffman P., Ugi I. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 5389.
13. Pyx Э. — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 156.
14. Bauer K., Falk H., Schlӛgl K. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1969, Bd. 8, S. 135.
15. Falk H., Schlӛgl K. — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 266, 1065.
16. Falk H., Schlӛgl K. — Tetrahedron, 1966, vol. 22, p. 3047.
17. Falk H., Hofer O., Schlӛgl K. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 624.
18. Falk H., Hofer O. — Ibid., S. 3840.
19. Falk H., Schlӛgl K. — Angew. Chem., 1968, Bd. 80, S. 405.
20. Falk H., Reich-Rohrwig P., Schlӛgl K. — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 511.
21. Reich-Rohrwig P., Schlӛgl K. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 1752.
22. Eberhardt R., Glotzmann C., Lehner H., Schlӛgl K. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4365.
23. Rapić V., Schlӛgl K., Steinitz B. — Monatsh. Chem., 1977, Bd. 108, S. 767.

24. Ruch E., Schönhofer A. — Theoret. chim. acta, 1970, vol. 19, p. 225.
25. Sokolov V. I., Troitskaya L. L. — In: VII Intern. Conference on Organometallic Chemistry: Abstracts. Venice, 1975, p. 249.
26. Volz H., Draese R. — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3208.
27. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — Ibid., 1968, p. 2517.
28. Walser M., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
29. Slocum D. W., Tucker S. P., Engelmann T. R. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 621.
30. Falk H., Lehner H., Paul J., Wagner U. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 115.
31. Goldberg S. I., Bailey M. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 1046; C. A., 1974, vol. 96, 6381.
32. Moise C., Mugnier Y. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 1845.
33. Gokel G. W., Ugi I. K. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1971, Bd. 10, S. 191; J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 294.
34. Schlögl K., Fied M. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 558.
35. Allenmark S., Kalen K., Sandblom A. — Chemica scr. 1975, vol. 7, p. 97.
36. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1974, vol. 22; Roczn. Chem., 1975, vol. 49.
37. Chhor Y. S., Tainturier G., Gautheron B. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 2207.
38. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
39. Nugent M. J., Carter R. E., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6145.
40. Nugent M. J., Kummer R., Richards J. H. — Ibid., p. 6141.
41. Gokel G. W., Marguarding D., Ugi I. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1970, Bd. 9, S. 63; 1971, Bd. 10, S. 191.
42. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185, 189.
43. Lupan S., Kapon M., Cais M., Herstein F. H. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1972, Bd. 11, S. 1025.
44. Koridze A. A., Petrovski P. V., Gubin S. P. et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. 65.
45. Koridze A. A., Petrovski P. V., Gubin S. P., Fedin E. I. — Ibid., 1975, vol. 93, p. C26.
46. Sokolov V. I., Petrovski P. V., Reutov O. A. — Ibid., 1973, vol. 59, p. C27.
47. Allenmark S. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 371.
48. Allenmark S., Kalen K. — Ibid., 1975, p. 3175.
49. Turbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Commun., 1973, p. 182.
50. Roczn. Chem., 1977, vol. 51.
51. Gokel G. W., Marguarding D., Ugi I. K. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 3052.
52. Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 51, p. 343.
53. Dodey P., Gautheron B. — Tetrahedron Letters, 1975, p. 2981.
54. Ratajczak A., Miskiewicz Z. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. 73.
55. Urban R., Eberle G., Marquarding D., Ugi I. et al. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1976, Bd. 15, S. 627.
56. Corriu R. J. P., Heimer M. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 74, p. 1.
57. Chauviere G., Corriu R. J. P., Royo G. — Ibid., 1974, vol. 78, p. C7.
58. Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G. — Ibid., 1975, vol. 92, p. C18; 1976, vol. 104, p. 161, 293.
59. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1970.
60. Sommer L. H., Frye C. L., Parker G. A., Michael K. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3271.
61. Okaya Y., Ashida T. — Acta crystallogr., 1966, vol. 20, p. 461.
62. Corey Y. J., Gust D., Mislow K. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C7.
63. Bickart P., Llort F. M., Mislow K. — Ibid., 1976, vol. 116, p. C1.
64. Brehiere C., Corriu R. J. P., Royo G. — Chem. Commun., 1976, p. 906.
65. Cervinka O. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, vol. 30, p. 1684.
66. Leblanc J. C., Moise C. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 120, p. 65.
67. Ratajczak A., Miskiewicz Z. — Chem. and Ind., 1976, p. 902.
68. Соколов В. И., Тропуцкая Л. Л., Рейнов О. А. — ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1376.
69. Mosher H. S. — Tetrahedron, 1971, vol. 30, p. 1733.
70. Falk H., Fröstl W., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 1270.
71. Gautheron B., Broussier R. — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636.
72. Kimmy T., Moise C., Tainturier G. — C. r. Acad. Sci. C, 1974, vol. 278, p. 1157.
73. Wynberg H., Feringa D. — Tetrahedron, 1976, vol. 32, p. 2831; J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3372.
74. Des Abbayes H., Dabard R. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2111.
75. Lecomte C., Dusaosoy Y., Protas J. et al. — Acta crystallogr. B., 1973, vol. 29, p. 1504.
76. Bull. Acad. pol. sci., 1977, vol. 25.
77. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
78. Slocum D. W., Englemann T. R., Ernst C. et al. — J. Chem. Educ., 1969, vol. 46, p. 44.
79. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
80. Falk H., Schlögl K., Steyer W. — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 1029.
81. Gokel G., Hoffmann P., Kleimann H., Ugi I. et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.

82. *Battelle L. F., Bau R., Gokel G., Ugi I.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 482.
83. *Volkovich P. B., Gokel G. W., Ugi I. K.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2947.
84. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C28.
85. *Shaw B. L., Gaunt J. C.* — Ibid., 1975, vol. 102, p. 511.
86. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L.* — Chimia, 1978, vol. 32, p. 122.
87. *Hayashi T., Mise T., Mitachi S., Kumada M.* et al. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4405; 1976, p. 1133.
88. *Hayashi T., Mise T., Kumada M.* — Ibid., 1976, p. 4351.
89. *Hayashi T., Taijka M., Tamao K., Kumada M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3718.
90. *Zembayashi M., Tmao K., Hayashi T.* et al. — Tetrahedron Letters, 1977, p. 1799.
91. *Moise C., Leblanc J. C., Tirouflet J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 6272.
92. *Dormond A., Tirouflet J., Le Moigne F.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 69, p. C7.
93. *Jaouen G., Meyer A., Simonneaux G.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 1889.
94. *Flood T. C., Miles D. L.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 33.
95. *Dersnah D. F., Baird M. C.* — Ibid., p. C55.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНОВ

Ферроценовые соединения, содержащие в качестве заместителя углеводородную группу, многочисленны и разнообразны. Они известны для всех типов предельных, непредельных и ароматических углеводородов.

Алкилферроцены получают восстановлением кетонов и кислот ферроценового ряда (см. гл. 10, разделы II и III) и алкилированием ферроценов по Фриделю—Крафтсу (см. гл. 3, раздел III). Реакции замещения водородов в алкилферроценах описаны в гл. 3. Окисление алкилферроценов до ферроценилалкилкетонов см. в гл. 10, раздел II.

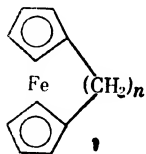
Ферроценилэтилен $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}_2$, его гомологи, а также ферроценилциклопропены рассмотрены в гл. 12. Эти соединения очень активны в реакциях присоединения по двойной связи, что объясняется устойчивостью промежуточно образующегося ферроценилалкильного катиона $\text{Fc}-\text{CR}_2^+$.

Синтез некоторых ферроценилацетиленов описан в гл. 9.

Основной метод синтеза арилферроценов — арилирование ферроценов арилдиазониями (см. гл. 3, раздел VII). Некоторые арилферроцены получены из арилциклопентадиенов и солей железа (см. гл. 1). Фенильная группа по отношению к ферроценильной проявляет электроноакцепторные свойства. Реакции электрофильного замещения водородов ферроценового ядра и окисление по атому железа в арилферроценах затруднены по сравнению с ферроценом (см. гл. 3, 4). Ферроценильная группа в фенилферроцене обычно более активна, чем фенильная, в реакциях электрофильного замещения, но каталитическое гидрирование [1], нитрование, сульфирование [2] и взаимодействие с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [3] идут в фенильное кольцо. Превращения замещающих групп в бензольном кольце фенилферроцена типичны для производных бензола.

Краткая характеристика полимерных материалов,готавливаемых из углеводородных производных ферроцена, дана в гл. 18.

Специфичны для ферроценовой системы производные с углеводородными мостиками — ферроценофаны (I).



В соединении I при $n=2$ цикlopentadiенильные кольца непараллельны. Получены ферроценофаны с двумя и тремя мостиками. Методы синтеза и свойства ферроценофанов подробно рассмотрены в обзоре [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Falk H., Lehner H., Schlögl K. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 55, p. 191.
2. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П. и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
3. Gubin S. P., Khandkarova V. S. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
4. Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И. — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.

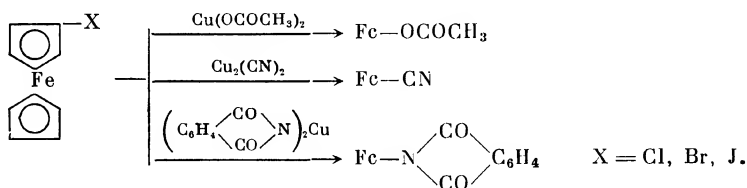
ГАЛОГЕНФЕРРОЦЕНЫ

Галогенферроцены получают из ферроценборных кислот (см. гл. 16), из металлоорганических производных ферроцена, а также при иодировании ферроцена в присутствии трифторацетата таллия (см. гл. 14).

Реакции нуклеофильного замещения галогена протекают в мягких условиях в присутствии солей меди [1—6]. В отсутствие солей меди галоген в галогенферроценах инертен в реакциях нуклеофильного обмена [1, 7, 8].

Из галогенферроценов синтезированы с хорошими выходами разнообразные замещенные ферроцены. Получены качественные данные о влиянии заместителей в ферроценовом ядре на легкость нуклеофильного замещения галогена.

Осуществлена замена галогена в галогенферроценах на ацетокси-, цианфталимидную [1, 2, 9—12] и другие группы [13—15].

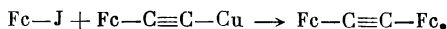


Подробно изучены реакции бромферроцена и замещенных бромферроценов. В 1,1'-бромэтилферроцене [3] бром обменивается примерно с такой же легкостью, как и в бромферроцене. В 1,1'-бром(карбометокси)ферроцене [16, 17] обмен происходит труднее, а в 1,1'-бром(ацетил)ферроцене [3, 17, 18] — значительно труднее, чем в бромферроцене [3]. Цимантренильный заместитель также затрудняет обмен брома [19]. Карбокси- [16] и В(ОН)₂-группы [20] в отличие от других электроноакцепторных заместителей облегчают нуклеофильную замену галогена. 1,1'-Бромферроценкарбоновая кислота реагирует с ацетатом меди так же, как и бромферроцен. Предполагают [16], что в первоначально образующейся медной соли 1,1'-бромферроценкарбоновой или 1,1'-бромферроценборной кислоты осуществляется координационная связь Cu—Br, что способствует поляризации связи С—В и более легкому обмену брома. Осуществлен обмен брома на CN-группу в 1,1'-бром(триметилсилил)ферроцене [21], а также в 1,2-бром(α-пиридил)-ферроцене [22] и в 1,2-бром(диметиламинометил)ферроцене [23].

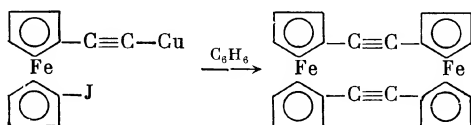
Из бромферроцена получены магнийбромферроцен, Fc—MgBr [24], азид, Fc—N₃ [4], ферроценилсульфоны, Fc—SO₂R [25], феноксиферроцен, Fc—OPh [26], ферроценилариламины, Fc—NH—Ar [27], и другие соединения [6, 28—30]. Осуществлен обмен галогена на различные группы и в других галогенферроценах как с донорными, так и с акцепторными заместителями, например в 1,2-галогенметил- [31, 32], 1,2-хлор(α-пиридил)- [33], 1,1'-галоген(алкил)ферроценах [9, 32] и в других [29, 34]. Установлено, что в гетероаннулярнозамещенных хлорферроценах легкость обмена хлора уменьшается в ряду заместителей Et > H > Cl > MeCO [9]. Галогенферроцены в условиях реакции Ульмана превращаются в ди-, полиферроцены и ферроценилены (см. гл. 13, раздел 1).

Иодферроцен при нагревании с медью или магнием в среде эфира или спирта образует ферроцен [8]. Эта реакция носит гомолитический харак-

тер [35]. Бромферроцен в присутствии перхлората *тетраakis*-(ацетонитрил)-меди, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$, образует диферроценил, а из иодферроцена в присутствии этой же соли и трифенилфосфина получен перхлорат ферроценил-трифенилфосфония [30]. Галогенферроцены были использованы для синтеза цимантренилферроцена (см. гл. 13, раздел II). Иод- и 1,1'-диодферроцены реагируют с ацетиленидами меди с образованием соответствующих ферроценилацетиленов, а с олефинами в присутствии солей палладия дают непредельные соединения ферроценового ряда [36, 37]

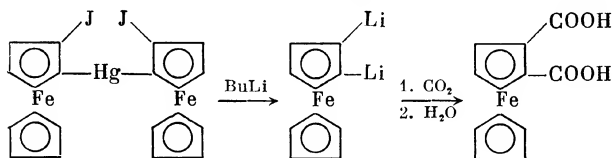


Из медной соли 1-этинил-1'-иодферроцена при кипячении получен [2,2]ферроценофан-1,13-диин [34].



Изучено взаимодействие галогенферроценов с литий- и магнийорганическими соединениями [6, 15, 38]. Из бромферроцена и соответствующих магнийорганических соединений получены арилферроцены и ферроценилгетероциклы [6]. Реакция иод- и 1,1'-диодферроценов с фенилмагнийиодидом приводит к фенил- и 1,1'-дифенилферроценам соответственно [38]. Арилферроцены получены также при взаимодействии галогенферроценов с тетраарилборатами [4, 20]. Хлор- и 1,2-хлорметилферроцены при взаимодействии с бутиллитием дают сложную смесь продуктов [15, 23, 31]. Из бром-, иод-, 1,1'-дибром- и 1,1'-диодферроценов при действии бутиллития при низких температурах образуются соответствующие литиевые производные ферроцена [39, 40]. Эта реакция используется в препаративных целях для получения чистых моно- и дилитийферроценов. Галогенферроцены с медь- и сереброорганическими производными ферроценового ряда образуют диферроценилы (см. гл. 14).

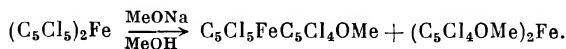
В ди-(2-иодферроценил)ртути под действием избытка бутиллития происходит замена на литий как атома иода, так и ртути [41]:



Из перхлорферроцена при взаимодействии с бутиллитием образуется 1,1'-дилитийоктахлорферроцен [42, 43].



При действии на перхлорферроцен алкоголятов натрия происходит замена от одного до четырех атомов хлора на алкоксильные группы [43].



В 2-хлорметилферроцене при действии натрия в толуоле происходит замена хлора на водород [44].

При фотолизе иодферроцена в циклогексане или толуоле образуются ферроцильные радикалы, которые взаимодействуют с растворителем [45]. Изучен отрыв иода от иодферроцена при действии генерированных в реакционной смеси фенильных радикалов [46].

Реакции электрофильного замещения галогена на протон в галогенферроценах описаны в гл. 3, разделе I. О свойствах α -галогенферроценилметильных соединений, $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{Hal}$, см. гл. 12, раздел I.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
2. Nesmeyanov A. N., Sazonova W. A., Drosd V. N. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
3. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 102.
4. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — Там же, 1964, т. 154, с. 158.
5. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — Там же, 1963, т. 150, с. 321.
6. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — Там же, 1965, т. 165, с. 575.
7. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — Там же, 1955, т. 100, с. 1099.
8. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — Там же, 1960, т. 132, с. 1093.
9. Sato M., Ito T., Motoyama I. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976; Sato M., Motoyama I., Hata K. — Ibid., 1970, vol. 43, p. 2213.
10. McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847.
11. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 1060.
12. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С. — Там же, 1967, т. 176, с. 598.
13. Roling P. V., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 729.
14. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Клименко Л. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, p. 735.
15. Huffman J. W., Keith L. N., Asbury R. L. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600; Sato M., Lam J. R., Motoyama I. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 808; Pat. 3064026 (USA), 1962; Organometallic Compounds, 1963, vol. 3, p. 337.
16. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 45.
17. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. и др. — Там же, 1963, с. 667.
18. Goldberg S. I., Matteson R. L. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 323.
19. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Бородин Л. С. — ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 617.
20. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Седова Н. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2583.
21. Marr G., White T. M. — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
22. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
23. Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R. — Ibid., 1972, vol. 38, p. 125.
24. Shechter H., Helling J. F. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
25. Дрозд В. Н., Сазонова В. А., Несмеянов А. Н. — ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 591.
26. Нефедов В. А., Нефедова М. Н. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 122.
27. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 922.
28. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — Там же, 1965, т. 161, с. 1085.
29. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н. и др. — Там же, 1973, т. 213, с. 1099.
30. Sato M., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 812.
31. Huffman J. W., Cope J. F. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
32. Sato M., Koga M., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 1142.
33. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. — ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 1332.
34. Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
35. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
36. Rausch M. D., Siegel A., Klemann L. P. — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 2703.
37. Rausch M. D., Siegel A. — Ibid., 1969, vol. 34, p. 1974; Kasahara A., Izumi T., Maetura M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1021.
38. Нефедов В. А. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 1954.
39. Popp F. D., Moynahan E. B. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
40. Hedberg F. L., Rosenberg H. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 4011.
41. Roling P. V., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.
42. Hedberg F. L., Rosenberg H. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3239.
43. Hedberg F. L., Rosenberg H. — Ibid., 1973, vol. 95, p. 870.
44. Slocum D. W., Marchal K. L., Jones W. E. — Chem. Commun., 1974, p. 967.
45. Sato T., Shimada S., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 2731.
46. Danen W. C., Saunders D. G., Rose K. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 1612.

КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Кислородные производные в ферроценовом ряду столь же разнообразны, как и в бензольном. Литература по их синтезу и превращениям обширна. Свойства окси- ($\text{Fc}-\text{OH}$), карбонильных ($\text{Fc}-\text{COR}$) и карбоксильных ($\text{Fc}-\text{COOH}$) производных ферроцена близки к свойствам соответствующих производных бензольного ряда. Гетероанигулярные диокси- $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})_2]$, дикарбонильные $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COR})_2]$ и дикарбоксильные $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]$ соединения ферроценового ряда также исследованы. Получены разнообразные кислородные производные ферроценов, содержащие другие заместители в циклопентадиенильных кольцах, очень многочисленны спирты, альдегиды и кетоны ферроценового ряда, в которых функциональная группа не связана с циклопентадиенильным кольцом, а находится в заместителе.

Ниже описаны основные методы синтеза и наиболее важные свойства спиртов, альдегидов, кетонов и кислот ферроценового ряда.

I. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА¹

Карбонильные соединения ферроценового ряда можно условно подразделить на две группы: альдегиды и кетоны, в которых карбонильная группа непосредственно связана с циклопентадиенильным кольцом, и такие соединения, в которых $\text{C}=\text{O}$ -группа удалена от циклопентадиенильного кольца.

Те и другие соединения в высшей степени похожи на их органические аналоги как по методам получения, так и по свойствам. Основные методы синтеза карбонильных соединений с $\text{C}=\text{O}$ -группой, непосредственно связанной с циклопентадиенильным кольцом, — это формилирование и ацилирование. Соединения, содержащие удаленную от циклопентадиенильного кольца карбонильную группу, получают либо конденсацией с альдегидами или кетонами, либо превращениями уже имеющих функциональных групп.

Ферроценильные альдегиды и кетоны дают функциональные производные по $\text{C}=\text{O}$ -группе, восстанавливаются до спиртов и алкильных производных, реагируют с литий- и магниорганическими соединениями и вступают в другие реакции, характерные для карбонильных соединений. Некоторые реакции с магниорганическими соединениями протекают аномально, что связывают со спецификой α -ферроценилкарбениевых ионов.

Благодаря широкому набору реакций, в которые вступают карбонильные соединения ферроценового ряда, эти альдегиды и кетоны являются ценным, можно сказать, ключевым материалом для синтеза других ферроценильных производных, недоступных или трудно доступных иными путями. Это в первую очередь алкильные, алкенильные и алкинильные производные ферроцена, спирты и кислоты. Многие ферроценофаны также получают из карбонильных соединений.

Ниже изложены имеющиеся в настоящее время данные по карбонильным соединениям ферроценового ряда. Материал расположен в следующей последовательности: вначале рассмотрены ферроценильные альдегиды, а затем —

¹ Этот раздел написан кандидатом химических наук В. П. Дядченко.

кетоны. Изложению свойств этих соединений предшествует рассмотрение методов их синтеза. Материал, касающийся методов синтеза, систематизирован по типам реакций, приводящим к карбонильным соединениям. В разделах, посвященных реакциям альдегидов и кетонов, рассмотрены лишь наиболее типичные примеры или такие реакции, которые протекают аномально. На работы, посвященные восстановлению до спиртов, образованию функциональных производных, различным конденсациям и некоторым другим реакциям, протекающим по общеизвестным схемам, приведены лишь ссылки.

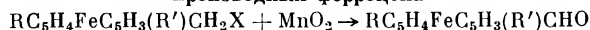
А. АЛЬДЕГИДЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

а. Получение альдегидов

Альдегиды, в которых СНО-группа связана с Ср-кольцом, получают формилированием ферроценов (см. гл. 3, раздел II) или окислением заместителей (Me, CH₂OH, CH₂NMe₂ и др.) в соответствующих производных ферроцена до альдегидов.

Окисление замещенных ферроценов с целью получения альдегидов проводят обычно активной двуокисью марганца в хлороформе или дихлорэтане при 20—84° С. Для синтеза ферроценилальдегида этот метод не имеет препаративного значения. Ферроценилальдегид получают формилированием ферроцена по Вильсмейеру. Окисление используют для синтеза ферроценилальдегидов, имеющих различные заместители (табл. 1). Окислением

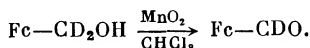
Таблица 1. Ферроценилальдегиды, полученные окислением производных ферроцена



R	R'	X	Выход альдегида, %	Литература
H	H	OH	—	[27]
	2-Me	OH	93	[28]
	3-Me	OH	—	[29, 30]
	Смесь изомеров *	OH	99	[31]
	2-Et	OH	53	[28]
	2-CH ₂ OH	OH	50	[9]
	2-CPh ₂ OH	OH	75	[32]
	2-CPh(Fc)OH	OH	50	[32]
	2-PPh ₂	OH	33	[33]
	2-P(O)Ph ₂	OH	35	[33]
	H	CD ₂ OH	65	[1]
	H	NMe ₂	53	[6]
	2-[1,2-(Me ₂ NCH ₂)C ₅ H ₃ —Fc]	NMe ₂	26—32	[6]
Me	H	H	15	[2, 3]
Смесь изомеров **	Смесь изомеров **	NMe ₂	13	[6]
CH ₂ NMe ₂	H	NMe ₂	19	[6]
1,2-(Me)C ₅ H ₃ FeCp	H	NMe ₂	12	[6]

* В реакцию вводилась смесь 2-Ме- и 3-Ме-изомеров. ** В реакцию вводилась смесь 2-Ме-, 3-Ме- и 1-Ме-изомеров.

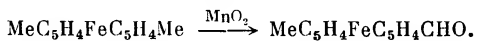
дейтерированного ферроценилкарбинола получен дейтерированный ферроценилальдегид [1].



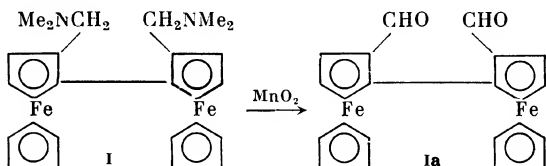
Описаны окисление двуокисью марганца до ферроценилальдегида метилферроцена [2, 3] и 1,2-диферроценилэтилена $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc}$ [4] и озополлиз винилферроцена [5].

В качестве окислителей могут использоваться эфиры хромовой кислоты $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2$. Так, ферроценилальдегид получен с выходом 78% из ферроценилкарбинола при действии $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2$ [5a].

При окислении 1,1'-диметилферроцена с небольшим выходом получен гетероаннулярный метилферроценилальдегид [2, 3].

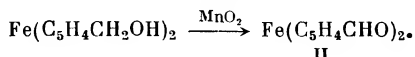


При окислении стереоизомерных диметиламинотимильных производных диферроценила (I) образуются соответствующие стереоизомерные альдегиды (Ia) [6]:



Отмечено, что при хроматографировании I на окиси алюминия в небольшой степени происходит окисление одной CH_2NMe_2 -группы в альдегидную [6].

Гетеро- и гомоаннулярные ферроцендиальдегиды получены окислением спиртов. Так, при окислении 1,1'-бис-(оксиметил)ферроцена с высоким выходом образуется диальдегид II [7—10].

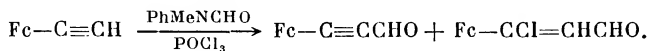
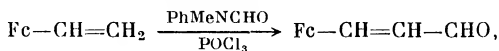


Аналогично из 1,2-бис-(оксиметил)ферроцена получен гомоаннулярный диальдегид $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(\text{CHO})_{2-1,2}$ [9—11].

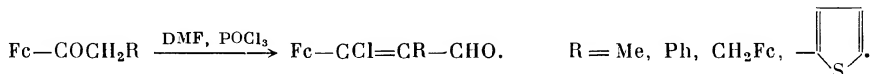
1,1'-Диформилферроцен с хорошим выходом получается также при восстановлении хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [12].

Альдегиды ферроценового ряда, в которых CHO -группа не связана с Cr -кольцом, получены окислением соответствующих спиртов [13—16], конденсацией ацилферроценов с альдегидами [17] и илидами серы [18, 19], реакцией с магнийорганическими соединениями, полученными из метоксиацетилена и метоксибутенина [13].

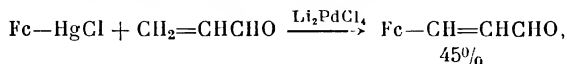
При формилировании винил- и этилферроцена получают α,β -непредельные альдегиды [20].

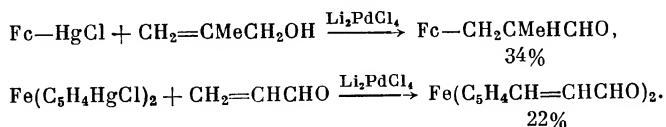


Ферроценилакролеины образуются с высоким выходом при действии смеси диметилформамида с POCl_3 на ацилферроцены [20—25], например:



Альдегиды, содержащие удаленную от Cr -кольца CHO -группу, получены также при действии спиртов аллильного типа или акролеина на ртутные производные ферроцена в присутствии Li_2PdCl_4 [26].





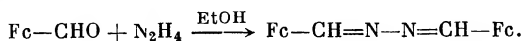
6. Реакции альдегидов

Большинство реакций альдегидов ферроценового ряда типичны для ароматических альдегидов.

Ферроценилальдегид — довольно сильное основание. Он растворяется в водных кислотах, а при обработке сухим HCl в эфире образует гидрохлорид $\text{Fc}-\text{CHO} \cdot \text{HCl}$ [34].

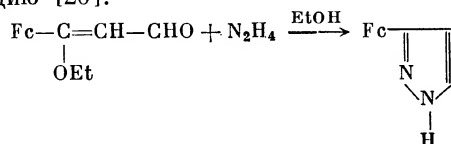
Получены оксимы [7, 11, 13, 31, 32, 34—38], алкил- и арилгидразоны [13, 35], ментгидразоны [40], семикарбазоны [29, 35, 38—40], тиосемикарбазоны [39, 41] и азины [13, 35, 42, 43] ферроценилальдегидов.

При взаимодействии $\text{Fc}-\text{CHO}$ и гидразина с высоким выходом образуется азин [35, 42, 43]:

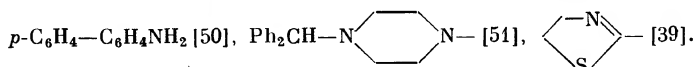
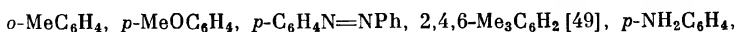
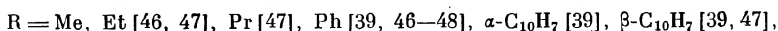
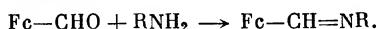


Гидразон при этом не получается даже при эквимольном соотношении реагентов или двойном избытке гидразина [43]. Нагревание азина ферроценилальдегида в декалине в присутствии меди приводит к 1,2-диферроценилэтилену [42].

Гидразон β -этоксид- β -ферроценилакролеина сразу же претерпевает циклизацию [20].

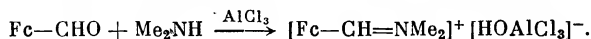
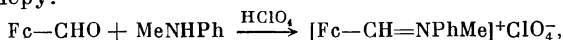


Из оксима ферроценилальдегида получен ферроценилцианид [34, 44]. Конденсацией ферроценилальдегида с первичными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами получены пиффовы основания. Аналогично реагирует ферроценилальдегид с различными аминокислотами [45]:

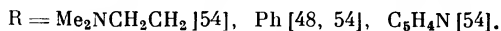


1,1'-Диформилферроцен реагирует с диаминами, давая полимерные продукты [50]. С *o*-фенилендиамином этот альдегид образует мономерное мостиковое основание Шиффа [7].

При взаимодействии ферроценилальдегида со вторичными аминами в кислой среде образуются иммониевые соли [52, 53]. Такие соли являются промежуточными продуктами при формилировании ферроцена по Вильсмейеру.

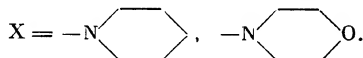
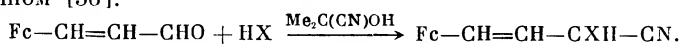


Если реакцию ферроценилальдегида проводить в присутствии боргида натрия, то образуются (ферроценилметил)амины:



Аналогично при восстановлении водородом на никеле Ренея продукта присоединения диметиламина к $\text{Fc}-\text{CHO}$ получен N,N -диметиламинометил-ферроцен [35].

Альдегиды ферроценового ряда вступают в типичную для карбонильных соединений реакцию образования циангидринов. Так, циангидрин получен при взаимодействии бисульфитного производного ферроценилальдегида с водным раствором NaCN [35] и при действии на $\text{Fc}-\text{CHO}$ ацетонциангидрина [55]. Если реакция с ацетонциангидрином проводится в присутствии вторичного амина, то образуется нитрил α -амино- β -ферроценилакриловой кислоты [27, 56]. Аналогично протекает эта реакция и с ферроценилакролеином [56]:



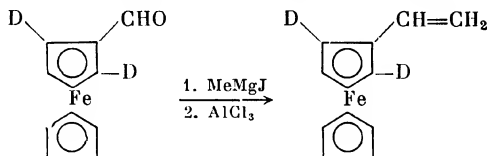
При взаимодействии ферроценилальдегида с пропандитиолом-1,3 образуется циклический тиацеталь [57].

Как и другие карбонильные соединения, ферроценилальдегид реагирует с магний- и литийорганическими соединениями, давая соответствующие спирты (табл. 2). Описана реакция 1,2-диформилферроцена с магниоргани-

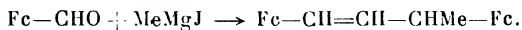
Таблица 2. Карбинолы, полученные из ферроценилальдегида
 $\text{Fc}-\text{CHO} + \text{RMgX}$ (или RLi) \rightarrow $\text{Fc}-\text{CH}(\text{R})\text{OH}$

RMgX	Карбинол	Выход, %	Литература
MeMgJ	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$	89	[27]
EtMgBr	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{Et})\text{OH}$	89	[60]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{OH}$	—	[61]
PhCH_2MgBr	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{PhCH}_2)\text{OH}$	80	[62]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{MgCl}$	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OH}$	98	[63]
$\text{EtOCCMe}_2\text{Br}$, Mg/Hg	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{CMe}_2\text{COOEt})\text{OH}$	93	[64]
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$	$\text{Fc}-\text{CH}[(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_3]\text{OH}$	—	[65]
$\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}-p$	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-p)\text{OH}$	89	[66]
FcLi	$\text{Fc}-\text{CH}(\text{Fc})\text{OH}$	70	[67]

ческими соединениями [58]. Дегидратацией образующихся при этом спиртов получены винилферроцены [28, 59]. Таким методом получен, в частности, 2,5-дидейтеровинилферроцен [59]:

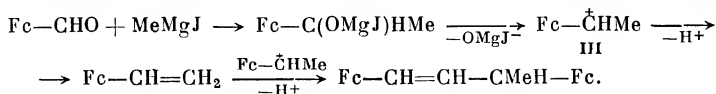


Взаимодействие $\text{Fc}-\text{CHO}$ с метилмагниййодидом в среде эфир—бензол приводит к олефину [68].



В то же время эта реакция, проводимая в эфире, дает метил(ферроценил)-карбинол, $\text{Fc}-\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$, — продукт обычного присоединения магнийорга-

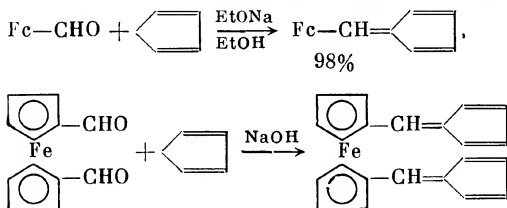
нического соединения по связи C=O [27]. Аномальное течение реакции с MeMgJ в присутствии бензола объясняют [68] промежуточным образованием ферроценилкарбениевого иона III и его последующими превращениями:



Взаимодействие хиральных ферроценилальдегидов, содержащих заместители Me, CH₂OH и CH₂NMe₂ в положении 2, с ахиральными магнийорганическими соединениями происходит стереоспецифично. Такой результат объясняют [69] координацией атома Mg по кислороду или азоту или (в случае метильного производного) стерическими факторами.

Исследованы реакции конденсации ферроценилальдегидов с карбонильными соединениями [7, 9, 10, 17, 27, 29, 39, 70—77], нитрилами [35, 50, 54, 78], ацетиленами [14, 60, 79, 80], галоформами [81, 82], сложными эфирами [27, 70], карбоновыми кислотами [13, 30, 64], солями алкилфосфония [50] и другими C—H-кислотами [49, 73, 83—87].

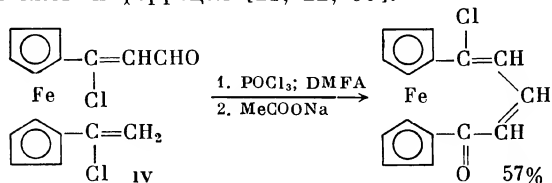
Конденсацией ферроценилальдегида [7, 74, 88] и 1,1'-диформилферроцена [8] с цикlopentadiеном получены фульвены:



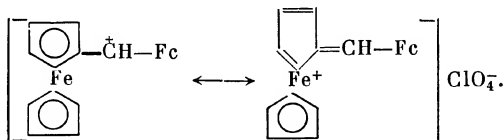
Для 1'- и 2-ацетилферроценилальдегидов проведена реакция, приводящая к сшиванию двух молекул исходного соединения [77].

При взаимодействии Fc—CHO с N,N-диметиланилином образуется ферроценильный аналог трифенилметанового красителя [89].

Замещенный β-хлор-β-ферроценилакролеин IV под действием POCl₃ в диметилформамиде претерпевает внутримолекулярную циклизацию, давая мостиковый ферроцен [21, 22, 90].



Ферроценилальдегид вступает в реакцию с ферроценом в присутствии хлорной кислоты. При этом образуется перхлорат диферроценилкарбения, разлагающийся в гидроксилсодержащих растворителях и при нагревании [53]. Для него обсуждается следующее строение:

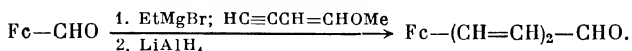


При действии на эту соль водного раствора Na₂CO₃ получается диферроценилкарбинол, Fc₂CHON [53].

Реакцией ферроценилальдегидов с илидами фосфора получены разнообразные ферроценильные производные моно- и полиолефинов [7, 13, 17,

19, 85, 91, 92]. К аналогичным соединениям приводят и реакции с натриевыми производными типа $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}(\text{Na})-\text{R}'$ [17, 74, 93].

Ферроценовые производные моно- и полиолефинов образуются также при взаимодействии ферроценилальдегидов с производными ацетилена [13], в частности с метоксибутиенином:

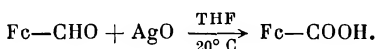


Изучены реакции $\text{Fc}-\text{CHO}$ с илидами серы, приводящие к наращиванию углеводородного скелета [18].

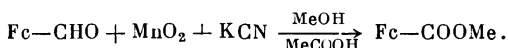
При обработке β -хлор- β -ферроценилакролеинов основаниями образуются ферроценилацетилены, которые выделены в чистом состоянии через их медные производные [20, 21, 23–25].

В отличие от этих реакций при действии едкого кали в диоксане на $\text{Fc}-\text{CCl}=\text{CHCHO}$ получена смесь альдегидоспирта и альдегида с кумулированными двойными связями [94].

Ферроценилальдегид долгое время не удавалось окислить до карбоновой кислоты. Слабые окислители не действовали на $\text{Fc}-\text{CHO}$, а сильные (кипчение с раствором KMnO_4) приводили к разрушению ферроценовой системы [35, 95]. Позже было найдено, что Ag_2O окисляет $\text{Fc}-\text{CHO}$ до кислоты в ТГФ с выходом 16% [96]. Основная масса альдегида при этом возвращалась неизменной. Провести окисление с хорошим выходом (до 70%) удалось, применив другой окисел серебра — AgO [96].

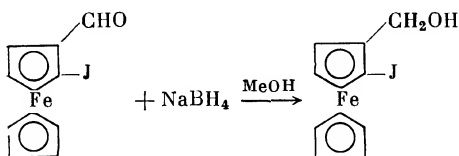


При окислении ферроценилальдегида двуокисью марганца в присутствии KCN получен карбометоксиферроцен [96]:

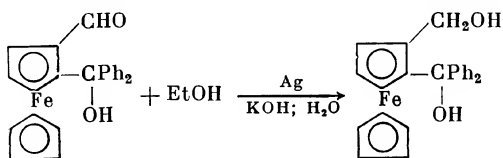


Аналогичные реакции осуществлены для смеси 2- и 3-(метил)ферроценилальдегидов [96].

Восстановление ферроценилальдегидов до карбинолов происходит под действием LiAlH_4 и NaBH_4 [35, 38, 97], например:



Карбинолы получены также при восстановлении ферроценилальдегидов трифениловогогидридом в присутствии азо-бис-изобутиронитрила [98] или при освещении УФ-светом [99], а также этанолом в присутствии серебра [32].



В присутствии хлористого ацетила гидрид трифенилолова восстанавливает $\text{Fc}-\text{CHO}$ до метилферроцена [100]. Метилферроцен образуется с количественным выходом при действии на ферроценилальдегид алюмогидрида лития в присутствии AlCl_3 [101]. Это наиболее удобный метод получения метилферроцена, поскольку алкилирование ферроцена приводит к смеси

полиалкилферроценов. Аналогичные реакции восстановления осуществлены и для 2-метил- [102] и 1'-ацетилферроценилальдегидов [103].

При восстановлении $\text{Fc}-\text{CHO}$ по Клемменсену выход метилферроцена составляет 66% [71]. Эта реакция проведена также для трех изомерных фенилферроценилальдегидов [104].

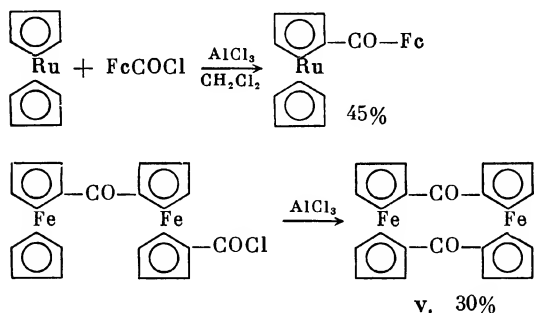
При восстановлении ферроценилальдегида под действием Ph_2PONa получен 1,2-диферроценилэтилен [105].

Эфир $(\text{Fc}-\text{CH}_2)_2\text{O}$ получается при восстановлении $\text{Fc}-\text{CHO}$ водородом на никеле Ренея [35].

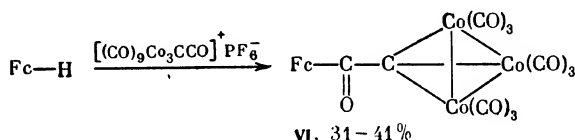
Б. КЕТОНЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

а. Получение кетонов

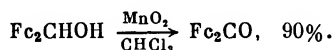
Основной метод синтеза кетонов ферроценового ряда — ацилирование ферроцена и его производных кислотами, ангидридами и хлорангидридами кислот. Эти реакции подробно рассмотрены в главе 3. Таким путем получены, например, ацетилферроцен [106—108], диферроценилкетон [109], ферроценилрутеноценилкетон [109, 110], цимантреноил- и 1,1'-дицимантреноилферроцен [111, 112], а также ферроценофандион (V) [113].



Ацилированием получен также кобальтсодержащий кластер VI, который можно рассматривать как замещенный ацетилферроцен [114, 115].

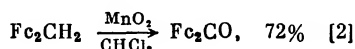


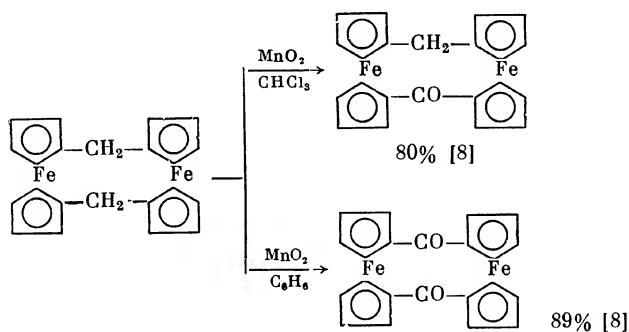
Другой классический метод синтеза кетонов — окисление вторичных спиртов — также применялся для получения ферроценилкетонов. Окисление проводят при нагревании с активной двуокисью марганца в углеводородах или их хлорпроизводных [14, 28, 38, 63, 67, 116—120], например:



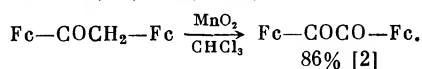
Описано окисление спиртов $\text{Fc}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$, где $\text{R}=\text{Me}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, Ph , PhCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 эфирами хромовой кислоты с образованием соответствующих ферроценильных кетонов [5a].

Кетоны образуются также при окислении алкилферроценов двуокисью марганца, хромовым ангидридом или двуокисью селена [2, 8, 113, 121—125].



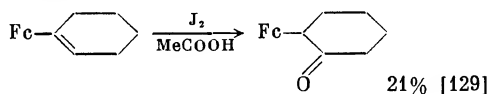


Однако эти реакции имеют ограниченное применение, поскольку алкилферроцены получают, как правило, восстановлением соответствующих кетонов. Препаративное значение этот метод имеет лишь для синтеза α -дикетонов [2, 4, 118, 126, 127]:



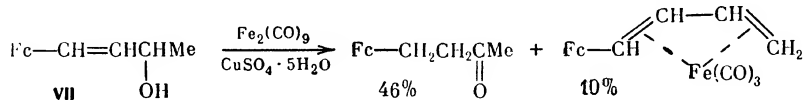
Ферроценилацетон окисляется до α -дикетона даже при контакте с воздухом [128]. При этом происходит сильное разложение реакционной смеси.

1-Ферроценилциклогексен окисляется до 2-ферроценилциклогексанона при действии иода в уксусной кислоте [129]:

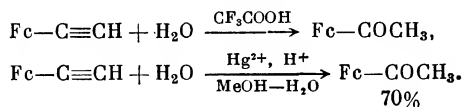


Описаны озонлиз α, α -ферроценилфенилэтилена [5] и окисление α, α -ферроценилфенил- β -метилэтилена на окиси алюминия [129], приводящие к бензозилферроцену.

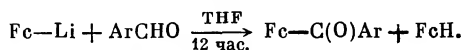
При действии на спирт аллильного типа VII $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ наряду с бутандиеновым комплексом железа получается кетон [130, 131]:



Ферроценилацетилены присоединяют воду в кислой среде, давая ферроценилалкилкетоны [132—134]. Описано также присоединение воды к ферроценилацетилену в присутствии ионов Hg^{2+} [135].

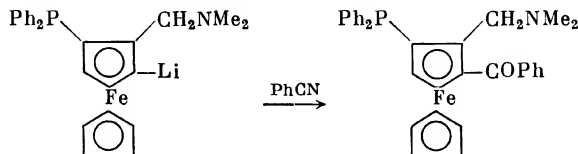


Ферроценилкетоны получены также из ферроценилолефинов [21, 136, 137], из литиевых и ртутных производных ферроцена. Так, ферроцениллитий реагирует с ароматическими альдегидами, давая ферроцениларилкетоны [138]. При этом используется эквимольное количество альдегида либо трехкратный избыток его. В этой реакции параллельно образуется ферроцен. Продукт присоединения $\text{Fc}-\text{Li}$ к альдегиду — ферроценилфенилкарбинол — получен с небольшим выходом лишь в реакции ферроцениллития с бензальдегидом:



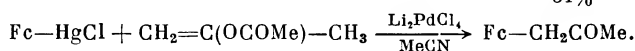
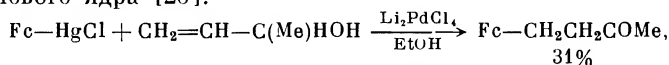
Вероятно, образующийся на первой стадии реакции продукт присоединения ферроцениллития к AgCHO — алкоксид лития — восстанавливает альдегид, а сам окисляется до кетона [138], так же как это происходит в реакции Меервейна—Понндорфа.

К кетонам приводят также реакции литиевых производных ферроцена с хлорангидридами кислот [139] и нитрилами [33, 69, 140]. Эти методы удобны для получения кетонов, имеющих другие заместители в ферроценовом ядре, так как литирование в отличие от ацилирования можно провести с высокой степенью направленности.



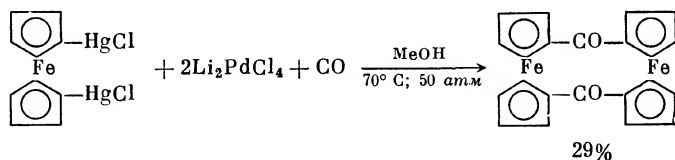
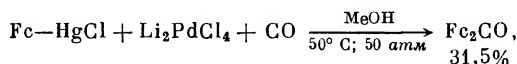
При взаимодействии Fc-Li с MeCOCH=CHNMe_2 получен с низким выходом (β -ферроценилвинил)метилкетон [141].

Ферроценилмеркурхлорид и *бис*-(хлормеркур)ферроцен реагируют со спиртами аллильного типа и эфирами енолов в присутствии Li_2PdCl_4 . При этом образуются кетоны, в которых C=O -группа удалена от ферроценового ядра [26].



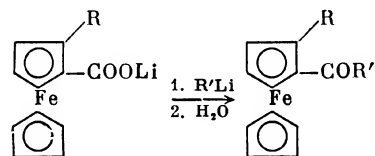
Полагают [26], что реакция протекает через промежуточно образующиеся палладийорганические соединения.

Взаимодействие ртуторганических соединений с окисью углерода в присутствии Li_2PdCl_4 приводит к диферроценилкетонам [142].

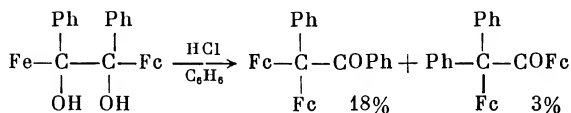


При этом наряду с кетоном образуется значительное количество диферроценила и эфира ферроценкарбоновой кислоты.

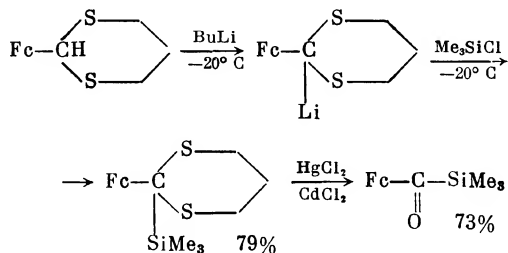
Реакция алкильных производных лития с солями ферроценилкарбоновых кислот также приводит к ферроценилкетонам [69].



Ферроценильные производные этиленгликоля, как и их органические аналоги, в кислой среде претерпевают пинаколиновую перегруппировку [118, 143]. При этом происходит миграция как фенила, так и ферроценила и образуются кетоны с третичными радикалами.

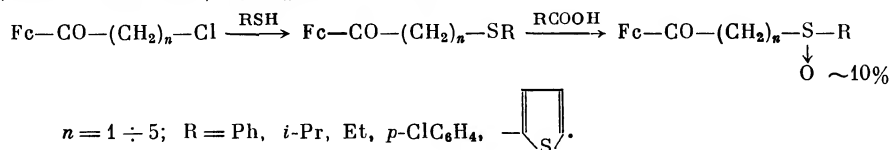


Кремнийсодержащий кетон получен из циклического тиокетала ферроценилальдегида в несколько стадий [57].

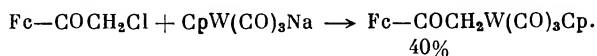
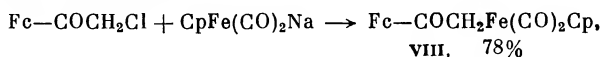


Взаимодействие литиевых производных 1-винил- и 1-изопропенилкарбонатов с $\text{Fc}-\text{COCl}$ приводит к ферроценилкарборанильным кетонам [144].

Из ω -галогенкетонатов получены серосодержащие производные: сульфиды и (после окисления) сульфоксиды [145].

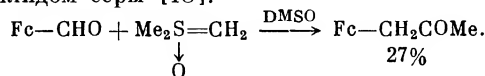


ω -Хлорацетилферроцен реагирует с металлоорганическими анионами с образованием железо- и вольфрамоорганических производных ацетилферроцена [146, 147]:



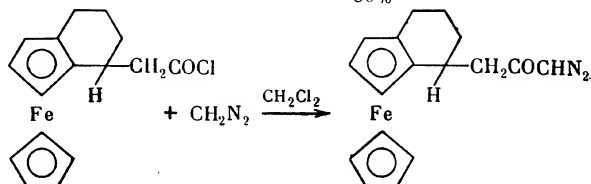
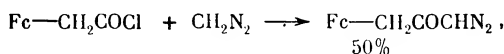
При действии минеральных кислот на кетон VIII происходит протонирование $\text{C}=\text{O}$ -группы и образуются катионные комплексы.

Ферроценилацетон получен при взаимодействии ферроценилальдегида с илидом серы [18].

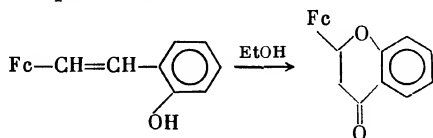


Описано образование кетонатов ферроценового ряда из четвертичных аммониевых солей ферроценильных оснований Манниха [148—151].

Диазокетоны образуются при действии диазометана на хлорангидриды кислот [19, 128].

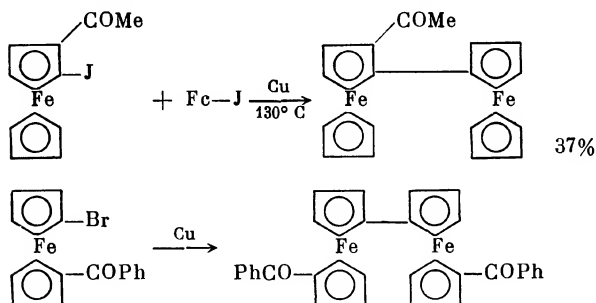


Из β -(2-оксифенил)винилферроцена получено ферроценовое производное бензопирона [39].



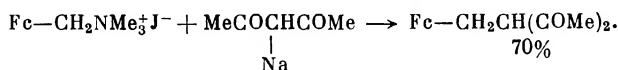
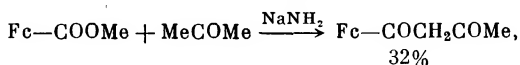
α,β -Непредельные ферроценилкетоны (халконы) получают конденсацией ферроценилальдегидов и кетонов с карбонильными соединениями.

Кетоны — производные диферроценила — получают по реакции Ульмана [97, 120].



Конденсацией ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена с различными сложными эфирами получены β -дикетоны ферроценового ряда [107, 153—161].

β -Дикетоны образуются также при конденсации эфира ферроценкарбоновой кислоты с ацетоном [152] и при взаимодействии подметилата диметиламинометилферроцена с ацетилацетонатом натрия [150].



Внутримолекулярной конденсацией 1-ацил-1-карбометоксиферроценов получены дикетоны — производные [3]ферроценофандиона-1,3 [160a].

6. Реакции ферроценилкетонов

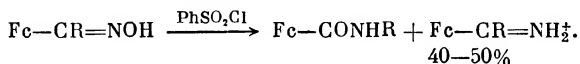
Кетоны ферроценового ряда по своим свойствам близки к ароматическим кетонам, независимо от того, связана $\text{C}=\text{O}$ -группа непосредственно с ферроценильным ядром или удалена от него. Специфика ферроценилкетонов проявляется, пожалуй, лишь в реакциях с литий- и магнийорганическими соединениями (многие из этих реакций протекают аномально) и в довольно высокой основности (см. гл. 12).

Для ферроценилкетонов описаны азотистые функциональные производные, проведены реакции присоединения нуклеофильных реагентов по $\text{C}=\text{O}$ -группе, восстановление и различные конденсации.

1. Азотистые функциональные производные кетонов

Получены оксимы [4, 36, 149, 162—174], азины [42, 43, 175], гидразоны, алкил- и арилгидразоны [4, 43, 170, 176—187], ментгидразоны [28], семикарбазоны [149] и тиосемикарбазоны [188] ферроценильных кетонов.

Оксимы ферроценилкетонатов вступают в перегруппировку Бекмана [163]. В случае арилферроценилкетонатов к атому азота мигрирует арильный радикал. Ферроценильная группа остается связанной с атомом углерода. В ходе перегруппировки образуются также иммониевые соли.

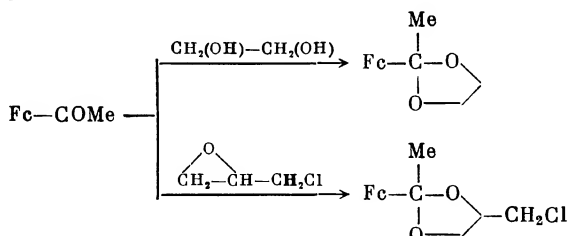


При $\text{R}=\text{Alk}$ в этих условиях получается только соль иммония [52]. Использование трихлорацетонитрила в качестве катализатора позволяет получать амиды ферроценилкарбоновой кислоты также из оксимов ферроценилалкилкетонатов (выход 62—74%) [163a].

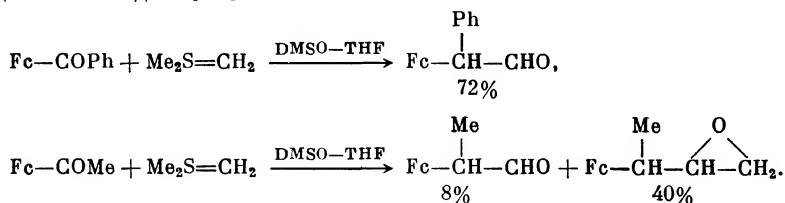
Получены шиффовы основания из кетонов, алифатических [116, 157, 159] и ароматических [48, 118, 157, 159, 189—191] моно- и диаминов. Некоторые диамины, а также гидразин и арилгидразины реагируют с ферроценилкетонами с образованием азотистых гетероциклов [38, 107, 116, 118, 156—158, 160, 171, 175, 178, 191, 195—198].

2. Реакции со спиртами, илидами серы и фосфора

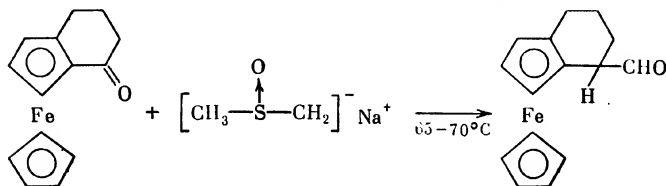
Из ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена получены этиленкетали [192, 193].



Изучены реакции ферроценилкетонатов с илидами серы. Так, диметилсульфонийметилид реагирует с образованием альдегида или смеси альдегида с эпоксидом [18]:

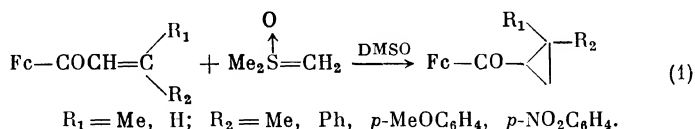


Реакция с димилнатрием также приводит к альдегиду [19].



Ферроценилхалконы, так же как и другие α,β -непредельные кетоны, реагируют с диметилсульфоксонийметилидом. При этом образуются ферроценовые производные циклопропана (реакция 1) [194].

Реакцией ферроценилкетонатов с илидами фосфора получены ферроценилолефины [92, 194, 199—202].

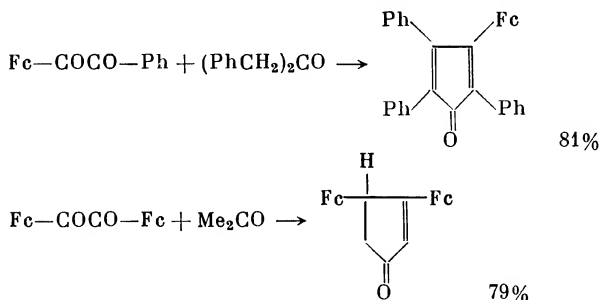


3. Реакции конденсации

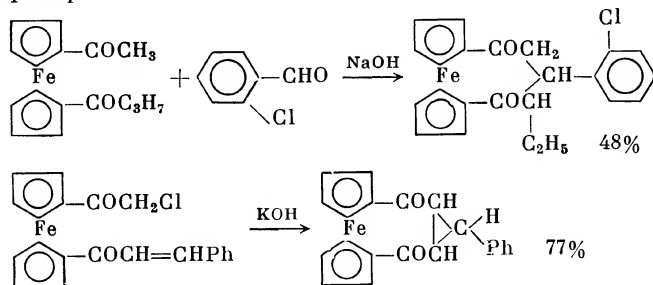
Кетоны ферроценового ряда вступают в реакции конденсации с различными карбонильными соединениями [39, 39а, 70, 74—77, 82, 118, 120, 127, 162, 175, 183, 184, 203—218], в том числе с карбонильными соединениями ферроценового ряда [9, 10, 77, 219, 220]. Описаны также реакции конденсации с нитрилами [50, 78, 211], галоформами [82, 221], сложными эфирами [39, 64, 107, 153—158, 160, 175, 207, 211, 222—228] и другими С—Н-кислотами [50, 176, 211, 220, 222]. Конденсация с цикlopentadiеном приводит к фульвенам ферроценового ряда [8, 74, 229].

При взаимодействии ацилферроценов с формамидиниевыми солями образуются ω -аминополиеноны [198].

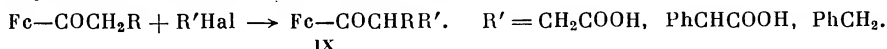
При конденсации ферроценильных аналогов бензила с кетонами получают производные цикlopentadiенoна [118, 127].



Внутримолекулярная конденсация 1,1'-дикетонов, а также конденсация этих соединений с толуолом и бензальдегидом приводят к различным ферроцефoфaнaм [77, 90, 161, 184, 202, 212, 213, 215, 216, 218, 230—237]. Большинство этих реакций протекают под действием щелочных катализаторов, например:



Изучено взаимодействие ферроценилкетонoв с иодуксусной, α -бромфенилуксусной кислотами и хлористым бензилом [171, 204]. Эти реакции идут в присутствии сильных оснований: *трет*-бутилата калия или амида натрия, и получаются α -замещенные кетоны IX.



Дихлордиацетилен в этих условиях дает продукт присоединения по $\text{C}=\text{O}$ -группе [16].

Этиловый эфир циануксусной кислоты присоединяется к ферроценильным халконам с образованием эфиров оксокислот [238]. Из сопоставления скоростей реакций некоторых халконов сделан вывод [238], что электронодонорный характер ферроценильной группы составляет 60—70% электронодонорного характера группы $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$.

Из кетонов ферроценового ряда по реакции Манниха получены аминокетоны [148, 171].

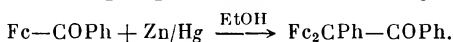
Конденсацией ацетилферроцена с 1,3,5-тринитробензолом с последующим действием борфторида тропилия получен (2,4,6-тринитрофенилацетил)-ферроцен [238a].

4. Восстановление ферроценилкетонов

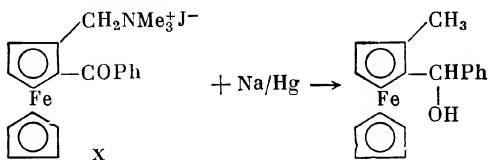
При восстановлении ферроценилкетонов могут быть получены спирты, алкил- и алкенилферроцены.

Так, спирты образуются при восстановлении ферроценилкетонов боргидридом натрия или калия [27, 58, 69, 118, 239—250], алюмогидридом лития [4, 27, 28, 35, 60, 62, 98, 102, 119, 120, 129, 133, 135, 166, 209, 219, 241, 243, 246, 251—267], изопропилатом алюминия [27, 268] и водородом в присутствии никеля Ренея [106]. При восстановлении кетокислот получены лактоны [35].

При восстановлении кетонов амальгамированными металлами получены pinaконы [269—271]. В некоторых случаях образующиеся pinaконы сразу же претерпевают pinaколиновую перегруппировку [166, 219, 272]:



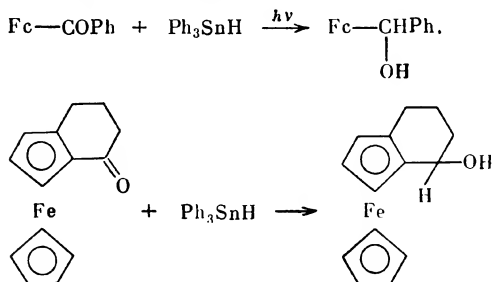
Восстановление бензоилферроцена амальгамой натрия в присутствии ферроцена приводит к третичному спирту — диферроценилфенилкарбинолу [249]. При взаимодействии кетона X с амальгамой натрия также получается спирт. Реакция сопровождается восстановлением группы $\text{CH}_2\text{NMe}_3^+$ до метильной [151].

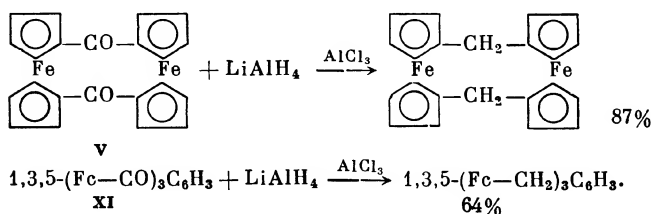


Если восстановление кетона X проводить натрием в жидком аммиаке, то $\text{C}=\text{O}$ -группа не затрагивается и образуется (2-метилбензоил)ферроцен [151].

Описано взаимодействие ацетилферроцена со спиртами в присутствии окиси алюминия. Промежуточно образующийся метилферроценилкарбинол дегидратируется в ходе реакции, и получается винилферроцен [273].

Спирты образуются также при восстановлении ферроценилкетонов трифенилоловогидридом при УФ-облучении [99] или в присутствии азо-бис-изобутиронитрила [98].





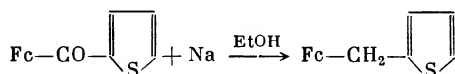
Ацетил-, пропионил-, бутирил-, валерил-, бензоилферроцены и соответствующие им диацильные производные восстанавливаются в алкильные производные с количественным выходом [101].

При восстановлении таким методом α,β -непредельных кетонов помимо алкилферроцена могут получиться продукты сдвигания [209, 307].

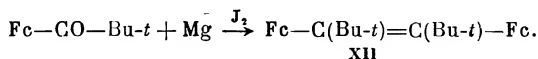
Ацилферроцены восстанавливаются до алкилферроценов алюмогидридом лития и в отсутствие AlCl_3 . Реакция проводится с большим избытком восстановителя. Однако при этом образуется значительное количество карбинолов [120, 272, 308, 309].

Другой метод превращения кетонов в алканы, который был применен на ферроценильных соединениях, — восстановление водородом в присутствии Pt, Ni или PtO_2 [27, 60, 135, 180, 223, 227, 280, 310—315].

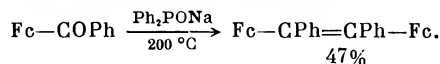
Описано восстановление ферроцендикетонов до алкильных производных натрием в спирте [60, 285].



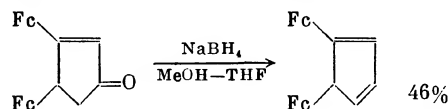
При взаимодействии пивалоилферроцена с магнием в присутствии иода получен олефин XII [143]:



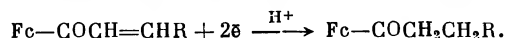
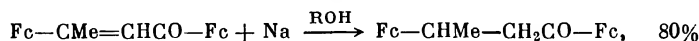
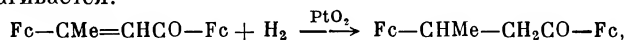
Аналогично идет восстановление под действием Ph_2PONa [105, 248, 272]:



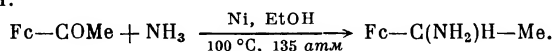
При восстановлении диферроценилциклопентенона боргидридом натрия получен диферроценилциклопентадиен [127].



Отдельно остановимся на восстановлении ферроценильных α,β -непредельных кетонов. Поскольку эти соединения легко получают путем конденсаций с различными карбонильными соединениями, превращение их в насыщенные кетоны — ценный метод синтеза последних. Двойная связь ферроценилхалконов восстанавливается под действием различных восстановителей: водорода над катализатором [135, 158, 183, 204, 209, 316, 317], трифениловогогидрида при 60—120 °C [98], электрохимически [318] или натрием в спирте [219]. Карбонильная группа при этом, как правило, не затрагивается.

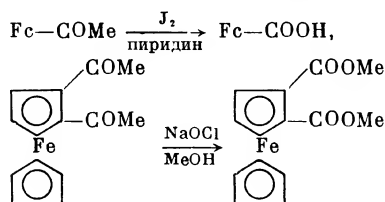


Еще один пример восстановления ферроценилкетона — взаимодействие ацетилферроцена с аммиаком [35]. При этом образуется α -аминоэтилферроцен.

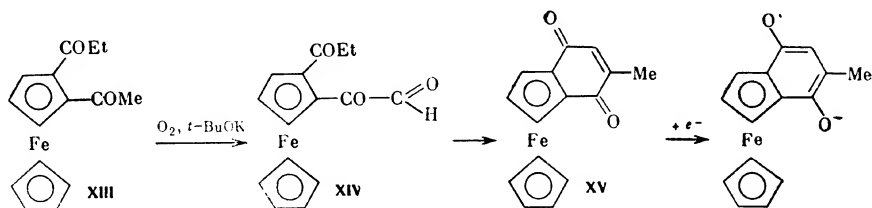


5. Окисление ферроценилкетонов

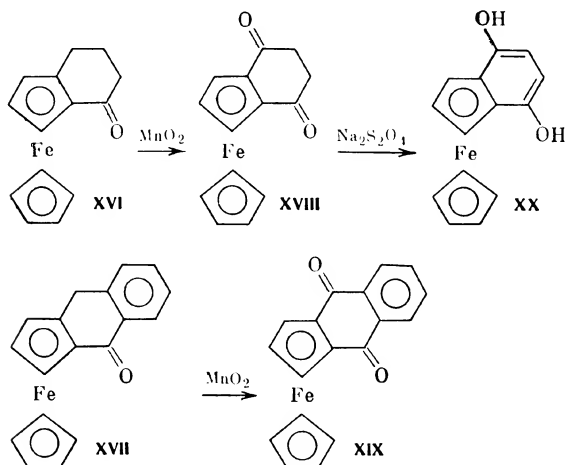
Для кетонов ферроценового ряда осуществлены реакции окисления. Среди этих реакций особое место занимают реакции окисления иодом в пиридине [107, 312, 319, 320], гипогалогенитами в метаноле [152, 321, 322] или хлоратом калия [323]. При этом образуются ферроценилкарбоновые кислоты. Так, окисление ацетилферроцена — препаративный метод синтеза ферроценилкарбоновой кислоты [107, 312, 319].



Окисление ферроценилкетонов может происходить под действием кислорода. Так, как отмечалось выше, ферроценилацетон легко окисляется на воздухе до α -дикетона [128]. Аналогично 1,2-дикетон XIII окисляется в присутствии оснований до оксоальдегида XIV, который самопроизвольно превращается в хинон XV. Восстановлением XV получен семихинон [324, 325], и изучен его ЭПР-спектр.



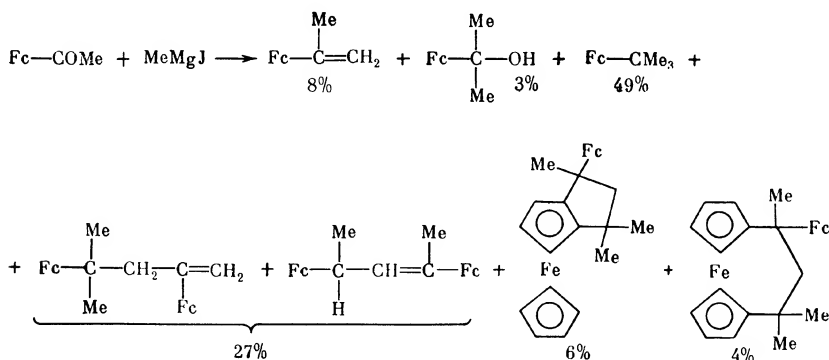
Окислением кетонов XVI и XVII получены хиноны XVIII и XIX [2, 260, 326]. При восстановлении XVIII получен неустойчивый гидрохинон XX [2].



6. Реакции ферроценилкетонов с магни- и литийорганическими соединениями

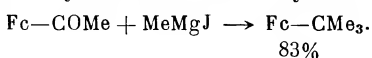
Для ферроцендикетонов проведены реакции с различными литий- и магнийорганическими соединениями, приводящие к карбинолам [4, 8, 28, 40, 42, 60, 65—69, 79, 80, 102, 117, 119, 126, 129, 133, 143, 148, 194, 203, 219, 244, 251—253, 264, 268, 287, 327—341]. Часто эти реакции сопровождаются образованием других продуктов, а иногда карбинолы не получаются вовсе.

Так, ацетилферроцен реагирует с метилмагнийбромидом, давая ферроценилдиметилкарбинол [68]. Напротив, в реакции с метилмагниййодидом, проводимой в смеси бензола с эфиром, карбинол получается в незначительных количествах [68, 203]:

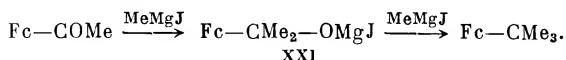


При проведении этой реакции в присутствии MeI образуются в основном продукты сдвaihания [203].

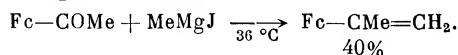
Взаимодействие ацетилферроцена с метилмагниййодидом в смеси эфир—толуол — удобный метод получения *трет*-бутилферроцена [342].



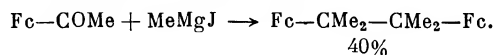
Необычный результат в реакции с MeMgJ объясняют промежуточным образованием ферроценилкарбениевого иона и его дальнейшими превращениями [68], так же как и в случае реакции ферроценилальдегида с MeMgJ (см. раздел II.A.6). Возможно, что *трет*-бутилферроцен — это результат взаимодействия промежуточно образующегося магниевого алкоголята XXI с MeMgJ [342].



Ферроценилдиметилкарбинол получается при действии MeMgJ на ацетилферроцен только в том случае, если реакция проводится в эфире (выход 75%) [40]. Но даже в эфире эта реакция приводит к олефину, если процесс вести при кипячении [343].



Наблюдалось также сдвигание радикалов при взаимодействии ацетилферроцена и MeMgJ в эфире [344].



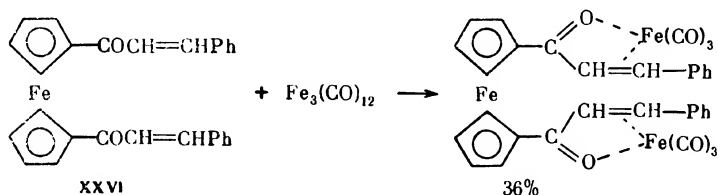
Смесь карбинола и олефина образуется при взаимодействии ацетилферроцена с некоторыми другими алкилмагнийгалогенидами [241, 345].

В условиях реакции Вильсмейера ацилферроцены не формилируются в ядро, но образуются альдегиды с карбонильной группой, удаленной от цикlopентадиенильного кольца (см. раздел I.A.a). Наряду с альдегидами при этом получают α -хлор- α -ферроценилолефины. Так, например, из ацетилферроцена получен α -хлор- α -ферроценилэтилен [353].

При взаимодействии α,β -непредельных кетонов $\text{FcCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ с диазометаном образуются 4-ферроценил- Δ^1 -пиразолины [353a].

Изучено комплексобразование ацилферроценов с галогенидами олова и борфторидом серебра. Так, SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) дают с ацетилферроценом комплексы состава 1 : 2, а с 1,1'-диацетилферроценом — состава 1 : 1 [354]. Борфторид серебра образует комплексы состава 1 : 1 с изомерными диацетилферроценами. Эти комплексы получают при проведении реакции в эфире. В жидком SO_2 происходит окисление диацетилферроценов до солей ферроценция [121], которые образуются также при реакции AgBF_4 в эфире с ацетил-, бензоилферроценами и некоторыми циклическими кетонами [121].

Для ферроценильных β -дикетонов получены хелаты с медью, марганцем, кобальтом, никелем, цинком [154, 155, 158], хромом, железом [154, 355] и лантанидами [355, 356]. Хелаты образуются также при взаимодействии ферроценильных β -дикетонов с катионами $\text{Cr}_2\text{Ti}^{2+}$ и $(\pi\text{-All-Pd})^+$ [357]. бис-Циннамоилферроцен (XXVI) реагирует с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, также давая хелат за счет $\text{C}=\text{O}$ -групп и двойных связей [358].



Аналогичные комплексы получены и для некоторых других α,β -непредельных ферроценилкетонов [258a].

Изучено термическое разложение некоторых ацилферроценов [359, 360]. Отмечено повышение термической устойчивости ацилферроценов при введении добавок цикlopентадиена [360].

Бензоилферроцен реагирует со спиртами при УФ-облучении с образованием катиона бензоилферроценция [361]. Фотохимическая реакция $\text{Fc}-\text{COPh}$ с изопропанолом в водном растворе HCl приводит к разрушению ферроценовой системы. При этом наряду с другими продуктами образуется большое количество бензоилциклопентадиена [362]. Среди продуктов фотолиза ацилферроценов в пиридине, ДМСО и ДМФА обнаружен цикlopентадиен [363].

Из других реакций ферроценильных кетонов отметим получение ферроценилацетиленов через кетонилы [105], присоединение HCN к α,β -непредельным кетонам [171, 259], превращение пивалоилферроцена в его сернистый аналог под действием P_4S_{10} [364], образование морфолида ферроценилтиоуксусной кислоты из ацетилферроцена [35, 47] и реакцию ферроценилциклопропенона с бис-(трифторметил)кетеном [365].

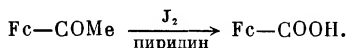
II. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Известно большое количество моно- и дикарбоновых кислот, содержащих ферроценильную группу. Ферроценкарбоновые кислоты, в которых ферроцен связан с карбоксильной группой, получены для ферроценов с различными заместителями. Разнообразны кислоты, в которых карбоксил отделен от ферроценила углеродной цепью — предельной, непредельной или фенильной группой. В данном разделе рассмотрены методы получения и свойства кислот ферроценового ряда и их производных.

А. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

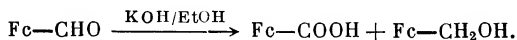
а. Получение ферроценкарбоновых кислот

Одним из основных методов синтеза ферроценкарбоновых кислот является карбонизация металлоорганических производных ферроцена (см. гл. 3 и 14). Кроме того, довольно широко применяется окисление различных замещенных ферроценов. Для ацетилпроизводных ферроцена в качестве окислителя использованы гипохлорит натрия [104, 113, 320, 322, 366—371] и калия [152, 372, 373], гипобромит [374] и гипоиодит натрия [375]. Описано окисление ацетилферроцена [319] и его замещенных [312, 376, 377] при действии иода в пиридине.

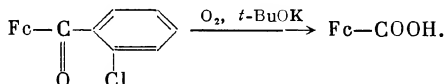


Ферроценкарбоновая кислота получена при галоформном расщеплении ацетилферроцена [378].

Из формилферроцена при действии кислорода воздуха [379] или окиси серебра в водной щелочи [96], а также по реакции Канницаро [378] получена ферроценкарбоновая кислота, $\text{Fc}-\text{COOH}$.



o-Хлорбензоилферроцен и его производные с заместителями в ферроценциальном ядре окисляются кислородом в присутствии *трет*-бутилата калия в диметоксигтане до FcCOOH или ее производных [351, 352].



Недавно сообщено об окислении серии моно- и дизамещенных ферроценов до ферроценкарбоновых кислот кислородом воздуха в присутствии *трет*-бутилата калия в гексаметаноле [3, 380, 381].

При взаимодействии ферроцена с двуокисью углерода в присутствии AlCl_3 с высоким выходом образуется FcCOOH [382].

Отмечено, что при диазотировании ферроцена фенилдиазонием в хлороформе наряду с фенилферроценом образуется FcCOOH [383].

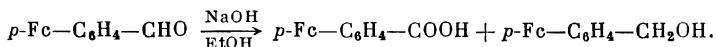
Для получения ферроценкарбоновых кислот довольно широко используются их производные — амиды [304, 384, 385], сложные эфиры [386, 387] и особенно нитрилы кислот.

После открытия реакции дианирования в ферроценовом ряду, сделавшей доступными нитрилы ферроценового ряда, их гидролизом была получена серия замещенных ферроценкарбоновых кислот (см. гл. 3, раздел VIII). Гетероаннулярно замещенные ацилферроценкарбоновые кислоты были получены при ацилировании карбометоксиферроцена (см. гл. 3, раздел II.B).

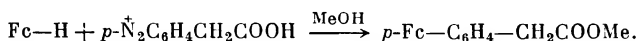
б. Получение ферроценилбензойных кислот

Описаны изомерные ферроценилбензойные кислоты, полученные арилированием ферроцена соответствующими диазониевыми солями [388—393] (см. также гл. 3, раздел VII.A).

n-Ферроценилбензойная кислота получена также по реакции Канницаро из *n*-ферроценилбензальдегида [394].



При диазотировании ферроцена солью диазония, приготовленной из (*n*-аминофенил)уксусной кислоты, выделена (*n*-ферроценилфенил)уксусная кислота в виде ее метилового эфира [395].

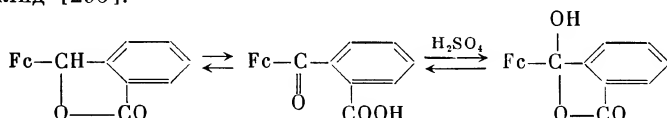


в. Получение ферроценилкетонокислот

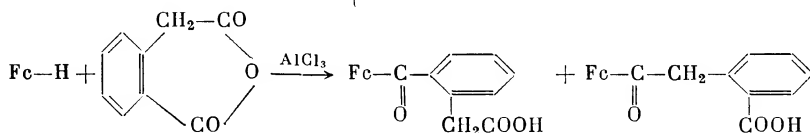
Для получения кетонокислот ферроценового ряда широко используется ацилирование ферроцена галогенангидридами и ангидридами двухосновных кислот и реакции конденсации производных ферроцена (см. гл. 3, раздел II).

Так, при действии на ферроцен фталевого ангидрида в присутствии AlCl_3 или хлорангидрида *o*-карбометоксибензойной кислоты образуется *o*-ферроценоилбензойная кислота.

o-Ферроценоилбензойная кислота в кислой среде существует в двух формах — циклической и открытой (кольчато-цепная таутомерия) [296, 396]. Проведены реакции, подтверждающие наличие циклической формы. При восстановлении *o*-ферроценоилбензойной кислоты получен 2-ферроценилфталид [296].

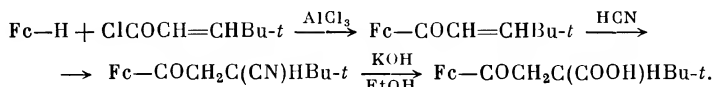


При действии на ферроцен гомотфалевого ангидрида получена смесь двух кислот [397].

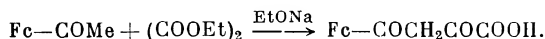


Кетонокислоты получены при ацилировании метил- [30, 398], этил- [297, 399], ацетил- [297], 1,1'-диэтилферроценов [399, 400] и диферроценилкетона [113] (см. гл. 3, раздел II). Описаны непредельные кетонокислоты с ферроценильной группировкой [165, 401].

При ацилировании ферроцена хлорангидридами непредельных кислот образуются непредельные кетоны, которые присоединяют HCN по кратной связи и после гидролиза дают кетонокислоты [258, 288].

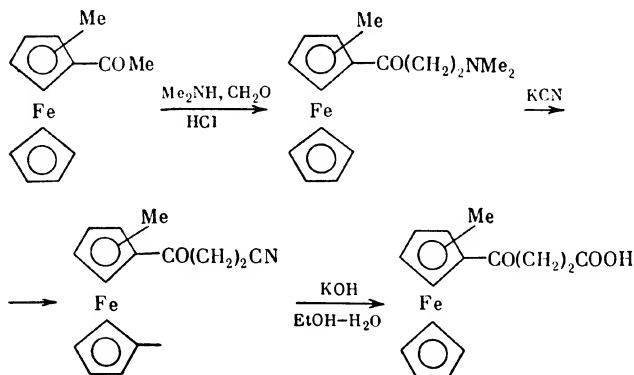


Ацетил- [157, 170], 1,1'-диацетил- [160] и *N,N*-диметиламинотетилферроцены [150] конденсируются с диэтилоксалатом с образованием соответствующих кетонокислот.

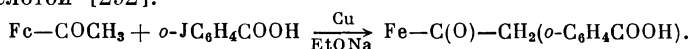


Конденсация ацетилферроцена с диэтилоксалатом в присутствии гидроксида натрия приводит к эфиру ферроценоилуксусной кислоты [402], 1,1'-диацетилферроцен с диэтилкарбонатом в присутствии гидроксида или амида натрия образует $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOEt})_2$ [227, 403].

Описана конденсация изомерных метилацетилферроценов с формальдегидом и диметиламином [398]. Полученный аминокетон превращен в нитрил, который при гидролизе переходит в кетонокислоту.



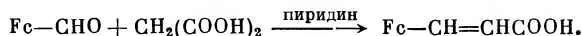
Ацетилферроцен в присутствии меди конденсируется с *o*-иодбензойной кислотой [292].



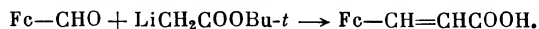
г. Получение непредельных кислот ферроценового ряда

Непредельные кислоты ферроценового ряда получают в основном двумя методами: конденсацией (см. гл. 3, раздел II) формилферроцена и его замещенных, а также по реакции Реформатского.

Из формилферроцена при нагревании в пиридине с малоновой кислотой получена β -ферроценилакриловая кислота (см. гл. 3, раздел VI).

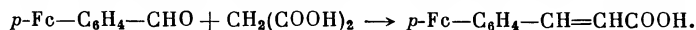


Эта же кислота получена при взаимодействии формилферроцена с литиевым производным *tert*-бутилацетата [27].

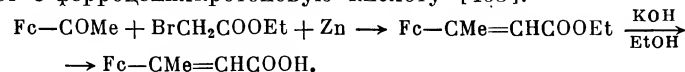


С циануксусной кислотой ферроценилальдегид образует α -цианферроценилакриловую кислоту [35].

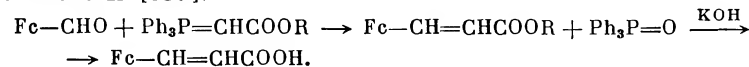
Из *n*-ферроценилбензальдегида при конденсации с малоновой кислотой выделена β -(*n*-ферроценилфенил)акриловая кислота [394].



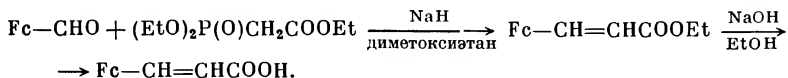
Непредельные кислоты получены при взаимодействии ацетил- и бензоилферроцена с метилсукцинатом [404]. Серия непредельных кислот с ферроценильной группой синтезирована из карбонильных соединений ферроценового ряда по реакции Реформатского [64, 85, 290, 348, 405, 406]. Так, ацетилферроцен при действии этилбромацетата в присутствии цинка образует 3-ферроценилкротоновую кислоту [405].



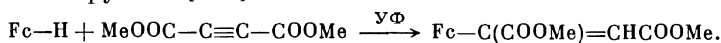
Из формил- и ацетилферроцена по реакции Виттига получены эфиры и нитрилы непредельных кислот, при гидролизе которых выделены свободные кислоты [350].



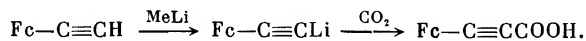
Такого же типа кислоты получены при действии натриевого производного $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOR}$ на ацетил- [176], формилферроцен [194, 407, 408] и его винилоги [17, 74].



Описана фотореакция ферроцена с некоторыми производными ацетилена, приводящая к получению производных непредельных кислот с ферроценильной группой [74a].



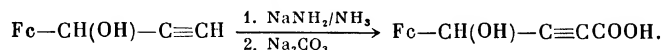
Ферроценилпропаргиловая кислота получена при карбоксилировании ферроценилацетиленда лития [409].



Эта же кислота образуется при действии хлорокиси фосфора на $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}-\text{Fc})\text{COOEt}$ в ДМФА [14, 20].

Конденсация ферроценилацетиленов с бромпропаргиловой кислотой в присутствии полухлористой меди приводит к соответствующим ферроценилполииновым кислотам [410].

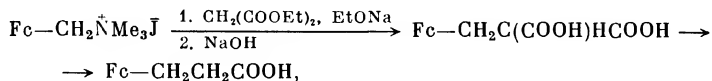
Оксизамещенная ферроценилпропаргиловая кислота получена из $\text{Fc}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$ [60].



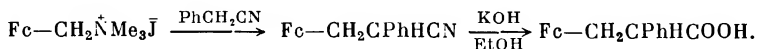
д. Получение ферроценилзамещенных предельных кислот

Алифатические кислоты ферроценового ряда получают при восстановлении кетонокислот [30, 165, 227, 228, 244, 258, 288, 292, 297, 397, 398, 402, 403, 411—416], непредельных кислот и их производных [30, 64, 85, 194, 290, 348, 403, 405, 406, 417—419].

Иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена и его производных конденсируются с натрийацетоуксусным [420, 421] и натриймалоновым эфирами [418, 421—427]:



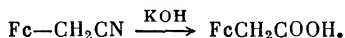
а при действии бензилцианида образуется α -фенил- β -ферроценилпропионовая кислота [150]:



Ферроцен конденсируется с метиловым эфиром левулиновой кислоты с образованием γ -диферроценилвалериановой кислоты [428].

β -Диферроценилпропионовая кислота получена из диферроценилкарбинола при взаимодействии с малоновой кислотой [113].

Ферроценилуксусная кислота получена гидролизом ее нитрила, легко образующимся при действии KCN на иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена [123, 240, 418, 429].



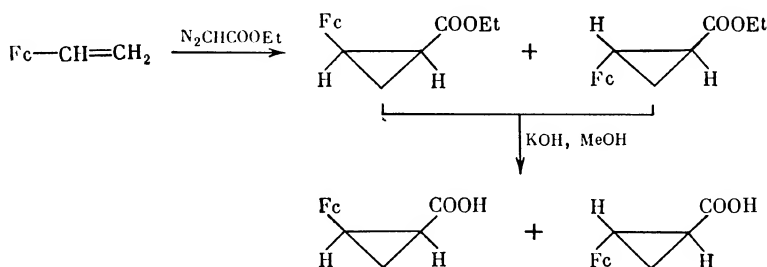
Аналогично протекает реакция и с замещенными N,N-диметиламинометилферроценами [430].

Ферроценилуксусная кислота образуется из ацетилферроцена при действии серы в присутствии морфолина [35, 223, 418]; из 1,1'-диацетилферроцена [223] получена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

По реакции Арндта—Эйстера из хлорангидридов кислот, содержащих ферроцильную группу, при действии диазометана получены их гомологи [19, 288, 397, 431].

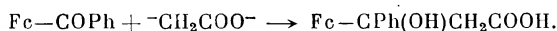
Получены ферроцилбензойные кислоты, в которых бензольное и ферроценовое ядра разделены CH_2 - или SiMe_2 -группами [432].

Описаны карбоновые кислоты, в которых ферроцильная и карбоксильная группы связаны с циклопропановым кольцом [433—435]:



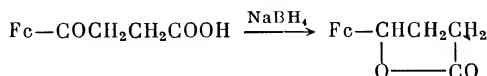
Известны аминокислоты с ферроцильной группой [338, 419, 436].

Из бензоилферроцена при действии дианиона уксусной кислоты получена β -оксикислота [437]:

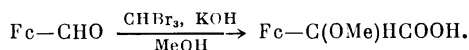


Из ацетилферроцена при действии этого же дианиона выделить оксикислоту не удалось, а в результате реакции получена $\text{Fc}-\text{CMe}=\text{CHCOOH}$, образование которой объясняют дегидратацией первоначально получившейся β -оксикислоты.

Описаны γ -оксикислоты с ферроцильной группой, выделенные в виде лактонов [35, 244, 413, 438].



Из формилферроцена в метаноле при действии бромформа в присутствии щелочи получена α -метоксиферроцилуксусная кислота [81].



Эта же кислота образуется при гидролизе $\text{Fc}-\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ в присутствии метанола [81].

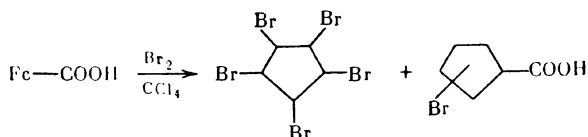
Б. СВОЙСТВА КИСЛОТ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

При изучении свойств ферроценкарбоновых кислот и их производных широко использованы физико-химические методы исследования: ИК- [29, 179, 439—444], ПМР- [29, 445, 446], ЯМР ^{13}C - [447], УФ- [448—453], ЯГР-спектроскопия [454—456], тонкослойная [439, 457] и газожидкостная хроматография [439, 458], рентгеноструктурный анализ [459—461], масс-спектрометрия [462], измерены окислительно-восстановительные потенциалы [448, 463, 464] и константы кислотности [377, 384, 386, 464—468].

Ферроценкарбоновая кислота слабее бензойной [377, 384, 386, 448, 464—468], это связано с более сильными электронодонорными свойствами ферроцильного ядра по сравнению с фенильным. Ферроцил в качестве заме-

стителю в фенильном ядре проявляет ярко выраженные электронодонорные свойства, что вытекает из рассмотрения констант диссоциации изомерных ферроценилбензойных кислот, ферроцениланилинов и *n*-ферроценилфенола [391]. Измерены константы диссоциации серии гетероаннулярно замещенных ферроценкарбоновых кислот [377, 465]. Показано, что влияние заместителей, за исключением галогенов, на константы диссоциации этих кислот носит индуктивный характер, и ферроценильное ядро служит препятствием для передачи сопряжения от заместителя к COOH-группе. Определены константы кислотности 2-хлор- [468], 2-метоксиферроцен-1-карбоновых кислот [468] и изомерных 1,1'-диметилферроценкарбоновых кислот [312]. Изучен фотолиз FcCOOH и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2$ и их эфиров в различных растворителях [363, 469—472].

Ферроценкарбоновая и 1,1'-ферроцендикарбоновая кислоты при действии брома в CCl_4 разрушаются с образованием бромциклопентанкарбоновой кислоты [473].



Из FcCOOH и $\text{N,N}'$ -дициклогексилкарбодиимида получена $\text{N,N}'$ -дициклогексил-*N*-ферроцепоилмочевина [320, 474].

Сульфирование, ацилирование и внутримолекулярное ацилирование кислот ферроценового ряда описаны выше (см. гл. 3, разделы II и IV). Описано образование диферроценилкетона из FcCOOH и оксалилхлорида [475].

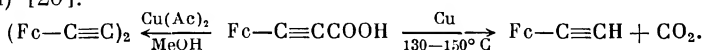
При восстановлении ферроцен- и 1,2-метилферроценкарбоновой кислот LiAlH_4 выделены ферроценилкарбинолы [379, 476].

При действии LiAlH_4 на ферроценилуксусную кислоту образуется β -ферроценилэтанол [476a].



Описано восстановление COOH-группы до метильной в 1,1'-бутирилферроценкарбоновой кислоте под действием LiAlH_4 в присутствии AlCl_3 [304].

Ферроценилпропаргиловая кислота при нагревании с медью декарболируется, а при действии ацетата меди образует бис-(ферроценилацетилен) [20].

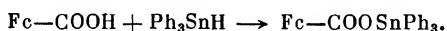


Изучено фотоокисление ферроценилпропаргиловой кислоты [14a].

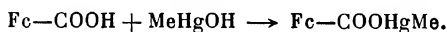
Для ферроценкарбоновых кислот получены многочисленные производные, из которых нитрилы, хлорангидриды, сложные эфиры имеют самостоятельное синтетическое значение в химии ферроцена.

Моно- и 1,1'-ферроцендикарбоновые кислоты образуют растворимые в воде аммонийные [372, 373, 385] и натриевые соли [320, 473, 476—479]. Из аммонийной соли ферроценкарбоновой кислоты получены медные, цинковые, свинцовые и кадмиевые соли [385]. Из натриевых солей этих кислот при взаимодействии с алкилгалогенидами Sn [476—479], Ge [477], Si [477], а также с 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином [476b] получены полимерные продукты. Металлоорганические полимеры образуются из натриевой соли 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и дихлорида дициклопентадиенилциркония Cr_2ZrCl_2 [482]. Полимерные продукты, содержащие сурьму, выделены при взаимодействии Ph_3SbCl_2 с 1,1'-ферроцендикарбоновой кислотой [483].

Оловосодержащие ферроцены синтезированы также из FcCOOH и гидридов триарилолова [476, 480] или Bu_2SnO [481].



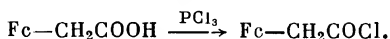
Описана метилртутная соль FcCOOH [484]:



Для 1,1'-диметилферроцен-3-карбоновой кислоты получена хинидиновая соль [485].

Разработан способ получения водно-растворимых солей *o*-карбоксібенозилферроцена при действии на кислоту углекислых солей или гидратов окислов соответствующих металлов [486, 487].

Хлорангидрид FcCOOH получен при действии на кислоту PCl_3 [476, 488, 489], PCl_5 [105, 109, 164, 474, 490, 491] и $(\text{COCl})_2$ [367, 492]. Для гомоаннулярно замещенных метил- [104, 493, 494], фенил- [104] и ферроценоилферроценкарбоновых кислот [113] хлорангидриды выделены при взаимодействии с PCl_3 . Из 1,1'-ферроцендикарбоновой, 1,1'-карбометокси- и 1,1'-метилферроценкарбоновой кислот хлорангидриды получены при действии $(\text{COCl})_2$ [367, 368, 495] и PCl_3 [12, 372, 373, 496, 497]. При действии PCl_3 на предельные кислоты с ферроценильной группой образуются хлорангидриды [28, 123, 135, 403, 449, 498—501].

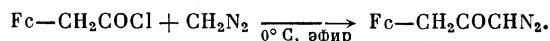


Хлорангидрид *n*-ферроценилбензойной кислоты получен при действии на кислоту хлористого тионила [502], а *o*-ферроценилбензойной — оксалилхлорида [389].

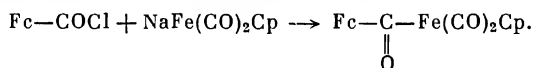
Хлорангидриды кислот ферроценового ряда используются в качестве ацилирующих агентов для аминов и аминокислот [104, 488, 492, 499, 500, 503—505], а также для ароматических соединений [109, 135, 309—311].

Под действием AlCl_3 хлорангидриды кислот ферроценового ряда претерпевают внутримолекулярную циклизацию (см. гл. 3, раздел II.Г).

Диазометан с хлорангидридами кислот образует диазокетоны [19, 128, 287, 288, 397, 431], которые использованы для получения гомологов соответствующих кислот.



Из FcCOCl получены ферроценильные производные железа [146, 506], вольфрама [146] и молибдена [146].



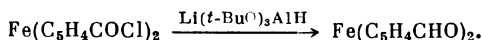
Из хлорангидридов гомоаннулярных метилферроценкарбоновых кислот при действии диметилкадмия выделены изомерные метилферроцены [493, 494, 497].

FcCOCl при взаимодействии с $\text{FcCH}=\text{PPh}_3$ дает $\text{Fc}(\text{FcCO})\text{C}=\text{PPh}_3$ [105]. С пентаэритритарсенитметакрилатом FcCOCl образует мономеры, содержащие ферроценильную группу [507—509].

Взаимодействие хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты с диолами приводит к полиэфирам [510—512], а с диаминами — к полиамидам [367].

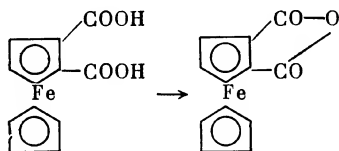
Поликонденсация FcCOCl и хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты в присутствии кислот Льюиса дает полиферроценилкетоны [513].

Диформилферроцен выделен при восстановлении хлорангидрида кислоты $\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$ [12].

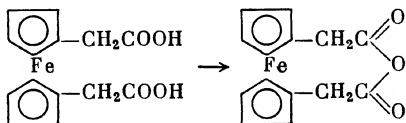


Хлорангидриды кислот ферроценового ряда используются для синтеза амидов [104, 164, 372, 373, 419, 474, 496, 504, 505, 514], азидов [164, 368, 490, 515], ангидридов [322, 474, 476, 496] и эфиров [12, 123, 489, 491, 495, 516] кислот.

Ангидрид ферроценкарбоновой кислоты получен из FcCOCl при действии натриевой соли кислоты [476, 517], перекиси натрия [474] или Ph_3SnH [476]. Описаны ангидриды изомерных гомоаннулярных метилферроценкарбоновых кислот [517]. Для 1,2-ферроцендикарбоновой кислоты ангидрид получен при действии на кислоту $\text{N,N}'$ -дициклогексилкарбодиимида в ацетоне [322]:

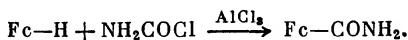


В тех же условиях получен ангидрид ферроценилендиуксусной кислоты [338, 518], использованный для ацилирования аминов [338] и для получения полимеров [518].

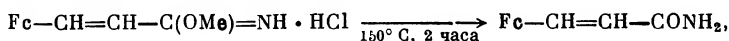


При его восстановлении выделен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.

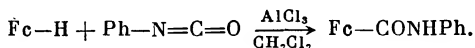
Амиды кислот, содержащих ферроценильную группу, легко образуются при действии аммиака на хлорангидриды кислот [372, 373, 419, 474, 502, 514]. Для ферроценкарбоновой кислоты [372, 373, 519] и изомерных метил- и изопропилферроценкарбоновых кислот [40, 520] амиды получены при действии на ферроцен или его замещенные NH_2COCl или Ph_2NCOCl .



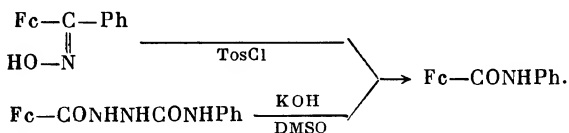
Описан винилот FcCONH_2 [521].



Из ферроцена или его литиевых производных при действии изоцианатов образуются N -замещенные амиды кислот [166, 505, 522, 523].



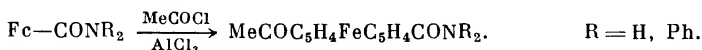
Этот же амид получен при перегруппировке Бекмана оксима фенилферроценилкетона [166] и при действии щелочи на ферроценоилфенилсемикарбазид [522].



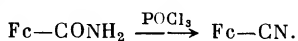
Замещенные амиды ферроценкарбоновой кислоты получены при ацилировании аминов FcCOCl [504, 505]:



FcCONH_2 и FcCONPh_2 при действии MeCOCl в присутствии AlCl_3 ацилируются в свободное циклопентадиенильное кольцо [519].



При действии бутиллития на FcCONH_2 образуется 2-литийкарбамилферроцен, из которого при замене лития получена серия 1,2-дизамещенных ферроценов [524]. Под действием щелочи [519, 524] или бутилата калия [40] амиды ферроценкарбоновых кислот гидролизуются до соответствующих кислот. LiAlH_4 восстанавливает амиды до аминов [40, 514, 524]. При действии POCl_3 на карбамилферроцен, 1,1'-дикарбамилферроцен [525], амиды изомерных фенилферроценкарбоновых кислот [526], 1,1'-карбометоксикарбамилферроцен [525] получены соответствующие нитрилы, например:



Нитрил кислоты выделен также при нагревании с уксусным ангидридом $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2]_2$ [419].

Описана поликонденсация карбамилферроцена в присутствии ZnCl_2 [372] и гетерополиконденсация его с альдегидами [527].

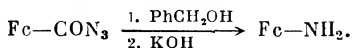
Соли ферроценилгидроксамовых кислот синтезированы из метиловых эфиров ферроценкарбоновой [528], 1,1'-ферроцендикарбоновой [528] и ферроценилуксусной [529] кислот при действии гидроксилamina.



Взаимодействие эфиров и хлорангидридов моно- и дифероценкарбоновой кислот с гидразином приводит к гидразидам кислот [492, 522, 530, 531].

Из гидразида ферроценкарбоновой кислоты и изоцианата получено ферроценильное производное семикарбазида [522], а с замещенным бензальдегидом выделен продукт конденсации [530].

Азиды ферроценкарбоновых кислот образуются при действии азид натрия на хлорангидриды кислот [104, 164, 368, 515, 532]. Азиды кислот при действии бензилового спирта и последующей обработкой щелочью превращаются в ферроцениламины [104, 164, 515, 532].

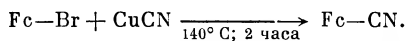


При нагревании азидов ферроцен- и 2-метилферроценкарбоновой кислот получены соответствующие ферроценпилизоцианаты [104, 368, 515]. Изучено поведение ферроценилизоцианата по отношению к воде, спиртам, аминам, LiAlH_4 [515]. Показано, что с аминокислотами он образует ферроценильные производные ацилированных аминокислот [488].

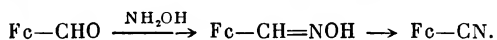
Все описанные выше производные кислот известны и для γ -дифероцен-нилвалериановой кислоты [428, 501].

В настоящее время одним из основных методов синтеза нитрилов ферроценкарбоновых кислот является реакция цианирования замещенных ферроценов (см. гл. 3, раздел VIII). Недавно сообщено о получении FcCN при действии на ферроцен цианистого натрия в присутствии борфторида меди [533].

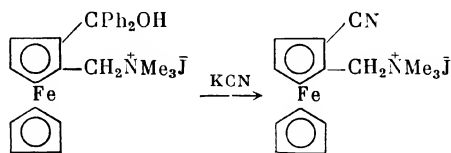
В галогенферроценах при действии цианида меди происходит замена галогена на CN-группу [97, 534—537].



Из оксима формилферроцена [34, 37, 538] и его замещенных [11, 32, 104, 539] образуются нитрилы при действии N,N'-дициклогексилкарбодимида [11, 32, 37, 104, 539], уксусного ангидрида [35] или CCl_3CN [44].



В иодметилате N,N-диметиламинометилферроцена, замещенном в положении 2 дифенилкарбинольной группой, под действием KCN эта группа замещается на цианидную [540].



Из 1,1'-динатрийферроцена и бромциана получен динитрил 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [44].



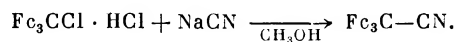
Этил- и иодферроцен с тетрацианэтиленом образуют смесь изомерных нитрилов [541].

Декацианферроцен получен из серебряной соли пентацианциклопентадиена и хлорида железа в ацетонитриле [542, 543].

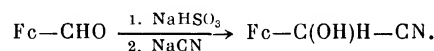
Весьма разнообразны методы синтеза производных ферроцена, содержащих CN-группу, не связанную с цикlopentadiенильным кольцом. N,N-Диметиламиноалкилферроцены при взаимодействии с цианидом натрия или калия замещают аминогруппу на цианидную, образуя нитрилы ферроценилуксусных кислот [171, 240, 398, 429, 430, 544—547], а при взаимодействии с алкилцианидами дают нитрилы β-ферроценилзамещенных пропионовых кислот [150].



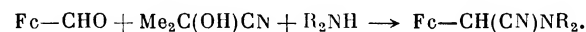
Осуществлена замена гидроксила [32, 548], хлора [35, 374, 419, 548] и брома [432] на CN-группу.



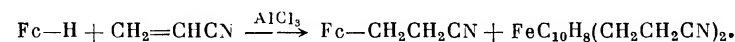
Из бисульфитного производного формилферроцена при действии NaCN получен его циангидрин [35].



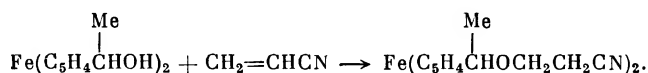
Это же соединение образуется из формилферроцена при действии циангидрина ацетона [55]. Если эту реакцию проводить в присутствии амина, то образуются нитрилы аминферроценилуксусной кислоты [56]. Аналогично протекают эти реакции и с β-ферроценилакролеином [55, 56].



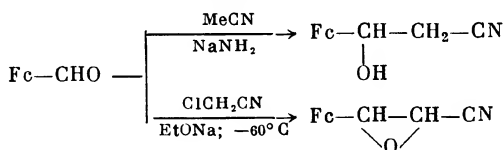
Описано цианэтилирование ферроцена [549] и цикlopentadiенил-аниона акрилонитрилом в присутствии FeCl_2 [550], ведущее к моно- и дизамещенному цианэтилферроцену.



Взаимодействие замещенных ферроценилкарбинолов и акрилонитрила приводит к простым эфирам [419].

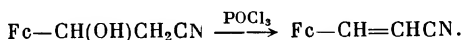


Формилферроцен с ацетонитрилом [551—554] и с *o*-метилбензнитрилом [554] реагирует с образованием оксинитрилов, а с хлорацетонитрилом [555] дает β -ферроценилглицидонитрил.



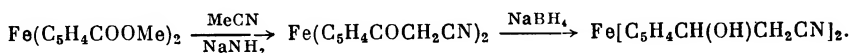
Аналогично протекает реакция с ацетил-, 1,1'-диацетил-, бензоил-, 1,1'-добензоил- [552, 554] и винилом [556] ацетилферроцена.

α,β -Оксинитрилы при обработке POCl_3 легко теряют воду, образуя нитрилы непредельных кислот [419, 551, 552, 554].



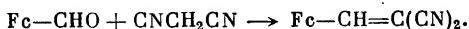
Нитрил ферроценилакриловой кислоты получен также из формилферроцена по реакции Виттига [350] и при олефинировании ферроцена и хлормеркурферроцена акрилонитрилом в присутствии солей палладия [26, 557].

Из карбометоксиферроцена при действии ацетонитрила в присутствии NaNH_2 получен нитрил ферроценоилуксусной кислоты [558]. Аналогично протекает реакция с диметилловым эфиром 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [558], при восстановлении продукта реакции боргидридом натрия выделен оксинитрил [419, 559]:

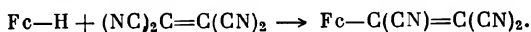


Нитрилы кетонокислот с ферроценильной группой образуются также из непредельных кетонов при присоединении KCN в воде [171, 258, 259, 288].

Формил- [35, 50, 554], ацетилферроцен [50] и иодметилат *N,N*-диметиламинотетраацетилферроцена [420] реагируют с моноснитрилом [35], динитрилом [50, 554], амидонитрилом [554] и карбозтоксинитрилом [420, 554] малоновой кислоты с образованием ферроценилсодержащих производных малоновой кислоты.

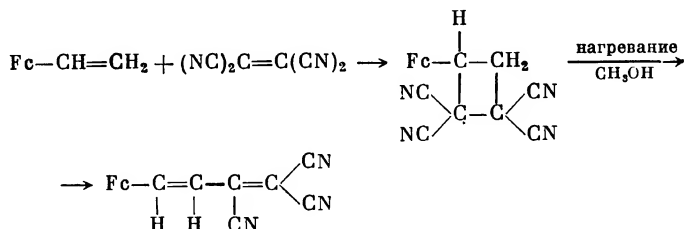


Тетрацианэтилен с FcH и FcHgCl дает трицианферроценилэтилен [541].



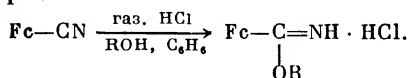
Для синтеза дициандиферроценилэтилена используют трицианвинилциклопентадиенид таллия [541a].

Три- и тетрациансодержащие производные ферроцена получены из винилферроцена и тетрацианэтилена [59, 560].



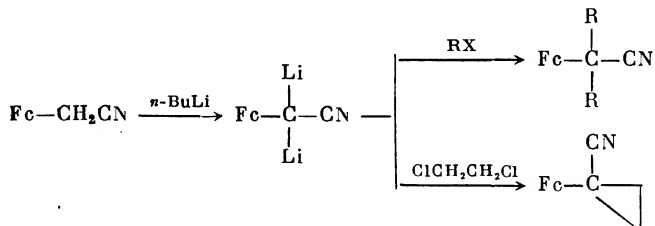
Ферроценилнитрил [87, 561, 562], ферроценилакрилонитрил [87], нитрил ферроценоилуксусной кислоты [87] и нитрил β -ферроценил- β -оксипропионо-

вой кислоты [86] с газообразным хлористым водородом образуют имидо-эфиры.

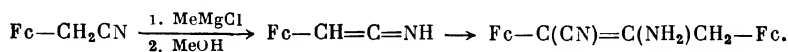


Превращения FcCN описаны в работах [554, 563—565].

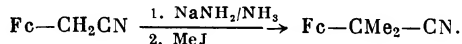
Из нитрила ферроценилуксусной кислоты при действии BuLi в эфире образуется дилитиевое производное [566, 567], которое реагирует с моногалогеналкилами и дихлорэтаном.



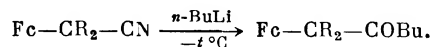
Взаимодействие нитрила ферроценилуксусной кислоты с метилмагний-хлоридом приводит к ферроценилкетимину и нитрилу 2-амино-2,4-диферроцен-илкетоновой кислоты [567a].



Нитрилы замещенной ферроценилуксусной кислоты получены при действии натрия или амида натрия и затем иодистого метила на FcCH_2CN [568] и $\text{Fe(C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN)}_2$ [419].

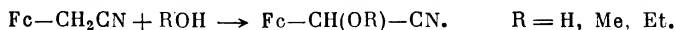


Замещенные нитрилы ферроценилуксусной кислоты с BuLi дают кетоны или алкилферроцены [566, 567].

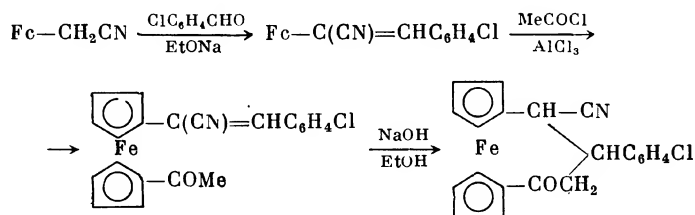


При хроматографировании на колонке с Al_2O_3 FcCH_2CN превращается в диферроценилкетон [548].

Из FcCH_2CN при действии спирта в присутствии хлорного железа получен FcCH(OR)CN [569]:

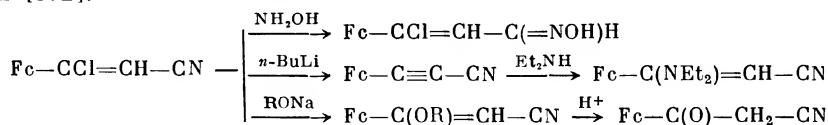


Описана конденсация FcCH_2CN с ароматическими альдегидами в присутствии алкоголята натрия [77, 95].

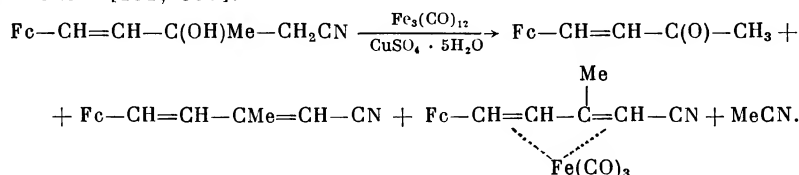


FcCH_2CN , подобно FcCN [570], образует с TiCl_4 , TiBr_4 , SnCl_4 , ZrCl_4 комплексы состава 1 : 1 [571].

Для β -ферроценил- β -хлоракрилонитрила осуществлены следующие реакции [572]:



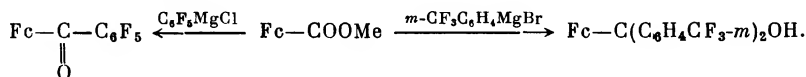
Непределённые оксинитрилы образуют с карбонилами железа олефиновые комплексы [131, 556].



Из нитрилов ферроценового ряда получены кислоты [104, 123, 171, 240, 258, 259, 350, 374, 379, 398, 429, 430, 432, 539, 545, 547], амиды [420, 432, 502, 539, 540, 564, 573], сложные эфиры [263, 419] и амины [35, 379, 429, 567, 569, 574, 575].

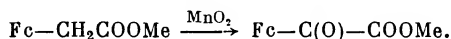
Сложные эфиры кислот ферроценового ряда получены при этерификации кислот [35, 291, 319, 320, 374, 390, 395, 497, 576—578], при действии диазо-метана [96, 404, 152, 223, 226, 227, 259, 352, 374, 376, 377, 387, 398, 410, 432, 435, 436, 539, 579—584], дифенилдиазометана [585], из хлорангидридов кислот и спирта [12, 123], из натриевой соли кислот и диметилсульфата [586], из ферроценилкарбинолов и хлорангидридов кислот [240, 476], по реакции Реформатского [19, 64, 85, 290, 348, 349, 405, 406]. Ацилирование ферроцена хлорангидридами кислот, содержащих карбоэтоксильную группу (см. гл. 3, раздел II.A и II.B), конденсация производных ферроцена со сложными эфирами, олефинирование ферроцена и хлормеркурферроцена в присутствии солей палладия [26, 557] также приводит к сложным эфирам. При облучении ферроцена в растворе этанол-галогеналкан выделен карбоэтоксиферроцен [587]. Описано получение 1,1'-дикарбоэтоксиферроцена из цикlopentadiена натрия, метилформиата и хлористого железа [7]. Из ацетилферроцена и ортомуравьиного эфира наряду с другими продуктами выделен карбоэтоксиферроцен [225]. Этиловый эфир ферроценилакриловой кислоты получен по реакции Виттига из формилферроцена [92, 350]. Такого же типа эфиры образуются из ацилферроценов и металлизированных карбоалкоксиметилфосфонатов [17, 74, 176, 194, 407, 408].

Для сложных эфиров ферроценового ряда описан гидролиз [64, 74, 85, 104, 259, 290, 291, 297, 348, 350, 386, 387, 395, 398, 403, 405, 406, 408, 420—425, 427, 433, 496, 497, 501, 539, 583, 586], восстановление карбоалкоксильной группы до спиртовой [246, 341, 374, 395, 433, 435, 436, 501], альдегидной [588], метильной [104, 341, 520, 589], реакции переэтерификации [367, 390, 584, 590]. При восстановлении сложных эфиров γ -кетоникислот ферроценового ряда получены лактоны [35, 246]. Карбоэтоксиферроцен сульфидируется [386], ацилируется [299], цианируется [387], арилируется [591] в свободное цикlopentadiенильное кольцо. С магний- и литийорганическими соединениями FcCOOMe и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOMe})_2$ образуют спирты или кетоны [89, 246, 341, 580].

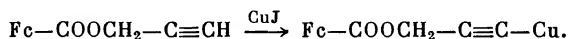


С кремнийсодержащими реактивами Гриньяра также возможно образование двух продуктов [592].

Метилловый эфир ферроценилуксусной кислоты при действии MnO_2 окисляется до кетонокислоты [123].

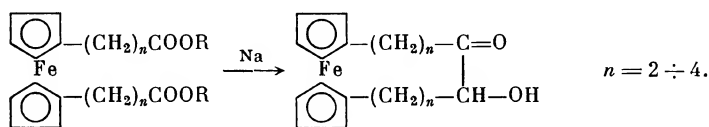


Из эфиров ферроценкарбоновой и 1,1'-ферроцендикарбоновой кислот и пропаргилового спирта при действии иодида меди получены соответствующие ацетилениды меди [516].



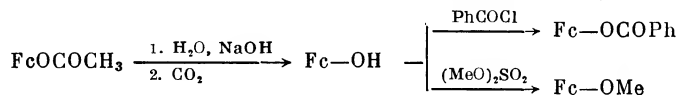
Сложные эфиры β -оксикислот ферроценового ряда используются для получения алифатических [64] и непредельных кислот [19].

Описана ацилоиновая конденсация $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{COOR}]_2$ [412].



III. СПИРТЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

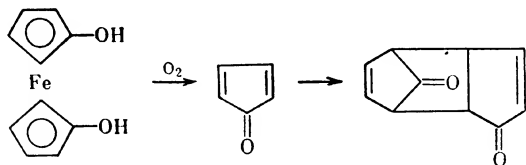
Оксиферроцен получен гидролизом ацетоксиферроцена (см. гл. 9 и 16) [535, 593]. Он, подобно фенолу, обладает слабыми кислотными свойствами, легко выделяется из щелочных растворов при пропускании углекислого газа, при хранении на воздухе разлагается. $K_a = 6,9 \cdot 10^{-11}$ в 5%-ном водном этаноле при 17 °C (для фенола в тех же условиях $K_a = 1,2 \cdot 10^{-10}$).



Оксиферроцен хорошо бензоилируется по Шоттен—Бауману и метилируется диметилсульфатом, получены и другие его простые и сложные эфиры [535, 593, 594]. Перегруппировка Кляйзена для аллилового эфира оксиферроцена не идет [594].

1,1'-Оксиацетилферроцен, $\text{HOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$, синтезирован аналогично оксиферроцену; на воздухе он несколько устойчивее, чем оксиферроцен, но легко окисляется в растворах [595].

1,1'-Диоксиферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})_2$, получен гидролизом 1,1'-диацетоксиферроцена; выделяется из щелочных растворов пропусканием углекислого газа. 1,1'-Диоксиферроцен неустойчив на воздухе, в то время как его простые и сложные эфиры вполне стабильны [535, 594]. При окислении диоксиферроцена кислородом воздуха получается димер циклопентадиенона [535, 594].



Гомолог диоксиферроцена — 1,1'-диокси-3,3'-диметилферроцен — синтезирован из 3-метил-2-циклопентанона и FeCl_2 [596].

Многочисленные спирты ферроценового ряда, в которых OH-группа не связана с Cr-кольцом, не рассматриваются, так как в их свойствах нет ничего специфического, кроме ферроценилкарбинолов FcCR_2OH . Они описаны

в гл. 12 вместе с другими ферроценилметильными соединениями. Получение спиртов восстановлением альдегидов, кетонов и кислот см. в разделах I.A.6, I.B.6 и II.B. Синтез ферроценилфенолов см. в гл. 3, разделы VII.A и VII.B.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sandström J., Seita J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 108, p. 371.
2. Rinehart K. L., Jr., Ellis A. F., Michejda C. J., Kittle P. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4112.
3. Schmitt G., Ozman S., Hoffmann B., Fleischhauer J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 179.
4. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Цискаридзе Т. Т. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, p. 2209.
5. Goldberg S. I., Loeble W. D. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 2971.
- 5a. А. с. 175857 (ČSSR)/ Holeček J., Klikorka J., Handlir K., Mraz V., С 07F 17/02, Z 178857; РЖХим, 1980, 1Н107П; А. с. 175900 (ČSSR)/ Holeček J., Klikorka J., Handlir K., Mraz V., С 07F 17/02, Z 175900; РЖХим, 1980, 1Н107П.
6. Schlögl K., Walser M. — Tetrahedron Letters, 1978, p. 5885.
7. Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
8. Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 6001.
9. Moise C., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1182; C. A., 1969, vol. 71, 61526.
10. Tirouflet J., Moise C., Champetier M. G. — Compt. rend., 1966, vol. C262, p. 1889.
11. Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 141.
12. Goldberg S. I. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 482.
13. Schlögl K., Egger H. — J. Liebigs Ann. Chem., 1964, Bd. 676, S. 76.
14. Egger H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
- 14a. Heaney E. K., Logar S. R., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 229.
15. Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сладков А. М. — ЖОХ, 1971, т. 7, с. 1764.
16. Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю. — Там же, с. 568.
17. Витталь Э. Э., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 590.
18. Sevenair J. P., Lewis D. H., Poudier B. W. — J. Org. Chem., 1972, vol. 34, p. 4061.
19. Rosenblum M., Abbate F. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4178.
20. Schlögl K., Steyrer W. — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1520.
21. Rosenblum M., Brawn N., Papenmeier J., Applebaum M. — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 173.
22. Barr T. H., Watts W. E. — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3219.
23. Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
24. Ликсандру Т. С. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1991.
25. Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Сватенко П. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 127; РЖХим, 1975, 3Ж400.
26. Kasahara A., Izumi T., Saito G. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 895; РЖХим, 1972, 17Ж430.
27. Hauser C. R., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 906.
28. Schlögl K., Fried M., Falk H. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
29. Dizneuf P., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 2164; C. A., 1969, vol. 71, 81498.
30. Dabard R., Dizneuf P. — Compt. rend., 1967, vol. C265, p. 324.
31. Falk H., Haller G., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 592.
32. Peet J. H., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.
33. Marr G., Huut T. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 1070.
34. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L. — Chem. and Ind., 1957, p. 209.
35. Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
36. Yamakawa K., Hisatome M. — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 4483.
37. Vowinkel E. — Angew. Chem., 1974, Bd. 86, S. 317; РЖХим, 1974, 18Ж217.
38. Schlögl K., Mohar A. — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 861.
39. Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., 1963, vol. 59, 11553.
- 39a. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н., Баран А. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 902.
40. Schlögl K., Fried M. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 558.
41. Wiles D. M., Suprunchuk T. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 1865.
42. Rietschneider R., Helm D. — J. Liebigs Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 10.
43. Гольдин Г. С., Балабина Т. А., Трынкина Т. В., Ушакова А. Н. — ЖОХ, 1973, с. 43, с. 1271.
44. Боев В. И., Домбровский А. В. — Там же, 1976, т. 46, с. 626.

45. *Osman A. M., El-Maghraby M. A., Hassan Kh. M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 2221.
46. *Izumi H.* — Matsushita Elec. Works. Techn. Rept., 1974, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
47. Pat. 7500033 (Jap.), 1975; С. А., 1975, vol. 83, 179309.
48. *Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 49.
49. *Гитов А. И., Лисицына Е. С., Шемтова М. Р.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
50. *Kenkichi Sonogashira, Nobue Hagihara.* — Koguo Kagaku Zasshi, 1963, vol. 66, p. 1090; С. А., 1965, vol. 62, 7794.
51. Pat. 1235925 (BRD), 1967; Auszüge ans den Patentanmeldungen, 1967, N 10, S. 750.
52. *Duzneuf P., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 37, p. 167.
53. *Jutz C.* — Tetrahedron Letters, 1959, N 21, p. 1.
54. *Barben I. K.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 1827.
55. *Домбровский А. В., Витталь Э. Э.* — В кн.: Тез. докл. Укр. респ. конф. по орган. химии, 1973 г. Ужгород. 1974, с. 69; *Домбровский А. В., Витталь Э. Э.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1982.
56. *Витталь Э. Э.* — Там же, 1975, т. 45, с. 1872.
57. *Reuter M. J., Damrauer R.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
58. *Moise C., Mugnier Y.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1382; РЖХим, 1973, 20Ж16.
59. *Berger K. B., Biehl E. R., Reeves P. C.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 477.
60. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
61. Pat. 3751441 (USA), 1973; С. А., 1973, vol. 79, 105416; РЖХим, 1973, 10Н96П.
62. *Don Kaufman, Kipper R.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1438.
63. *Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Маликова Т. А. и др.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1333.
64. *Rosenblum M., Vaneruee A. K., Danieli N. et al.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 316.
65. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзер В. С.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
66. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. и др.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2061.
67. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Там же, 1966, с. 556.
68. *Bozak R. E., Riley R. G., Fawns W. P., Javaheripour H.* — Chem. Letters, 1977, p. 167; РЖХим, 1974, 14Ж67.
69. *Moise C., Sautrey D., Tiroulet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 4562; РЖХим, 1972, 12Ж41.
70. *Furdik M., Dzurilla M., Toma S., Suchý J.* — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1964, sv. 8, s. 569; РЖХим, 1965, 6Ж389.
71. *Kono H., Sniga M., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 3273.
72. *Kono H., Sniga M., Motoyama I., Hata K.* — Ibid., 1970, vol. 43, p. 1435.
73. *Falk H., Grubmayr K., Hofer O.* — Monatsh. Chem., 1975, Bd. 106, S. 301.
74. *Витталь Э. Э., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 623.
- 74a. *Watanabe H., Ito K., Hakanishi F. et al.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1349.
75. *Toma S.* — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 703.
76. *Toma S., Perjessy A.* — Ibid., 1969, sv. 23, s. 343.
77. *Toma S., Saltova M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 191.
78. *Коридзе А. А., Вишнякова Т. П., Эляшберг М. Е.* — ЖОХ, 1967, т. 3, с. 1712.
79. *Шершун В. Г., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — Там же, 1970, т. 6, с. 630.
80. *Nakamura A., Kim Pu-Jun, Hagihara N.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 355.
81. *Reeve W., Group E. F., Jr.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
82. *Furdik M., Toma S., Dzurilla M., Suchý J.* — Chem. zvěst., 1964, sv. 18, s. 607.
83. *Ушенко И. К., Жижарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
84. *Porp F. D., Moupanan E. B.* — J. Heterocycl. Chem., 1974, vol. 11, p. 267; РЖХим, 1974, 19Ж372.
85. *Da Re P., Sianesi E.* — Experientia, 1965, vol. 21, p. 648; С. А., 1965, vol. 63, 18146.
86. *Хассан Х. М., Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Швецгеймер Г. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1590.
87. *Наметкин Н. С., Швецгеймер Г. А., Тюрин В. Д. и др.* — В кн.: Тез. докл. V Междунар. конгр. по металлоорганической химии (Москва, 16—21 августа 1971 г.). М.: Наука, 1971, т. 2, с. 361.
88. *Furdik M., Toma S., Suchý J., Dzurilla M.* — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 719.
89. *Barker C. C., Hallas G., Thoruber M. N.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 5759.
90. *Barr T. H., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 861.
91. *Drefahl G., Plötner G., Winnefeld I.* — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 2788.
92. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 3453.
93. *Домбровский А. В., Гринев Г. А., Витталь Э. Э., Домбровский В. А.* — Методы получения хим. реактивов и препаратов, 1971, т. 23, с. 141; РЖХим, 1972, 6Ж633.

94. Соколов Б. Ф. — В кн.: Нефть и газ и их продукты. М., 1971, с. 152; РЖХим, 1972, 7Ж563.
95. Hauser C. R., Cain C. E. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 2007.
96. Schlögl K., Walser M. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 840.
97. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
98. Patin H., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2764; РЖХим, 1974, 8Ж471.
99. Coyle J. D., Marr G. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 153.
100. Patin H., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2760; C. A., 1974, vol. 81, 119557.
101. Schlögl K., Mohar A., Peterlik M. — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 921.
102. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
103. Sato M., Koga M., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 1142.
104. Lehner H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1970, Bd. 101, S. 895.
105. Pauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1963, p. 2990.
106. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
107. Wolf L., Hennig H. — Ztschr. Chem., 1963, Bd. 3, S. 469.
108. Паушкин Я. М., Бочаров Б. В., Смирнов А. П. и др. — Пласт. массы, 1964, № 9, с. 3.
109. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 76.
110. Gubin S. P., Lubovich A. A. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 183.
111. Cais M., Feldkittel M. — Tetrahedron Letters, 1961, p. 440.
112. Pat. 3138625 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 61, 9530.
113. Touchard D., Dabard R. — Compt. rend., 1972, vol. C275, p. 841.
114. Hallgren J. E., Eschbach C. S., Seyferth D. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 2547.
115. Seyferth D., Williams G. H. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. C11.
116. Kalish R., Steppe T. V., Walser A. — J. Med. Chem., 1975, vol. 18, p. 222; C. A., 1975, vol. 82, 164809.
117. Hisatome M., Koshikawa S., Yamakawa K. — Chem. Letters, 1975, p. 789.
118. Rausch M. D., Siegel A. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 4545.
119. Schlögl K., Sried M. — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
120. Yamakawa K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
121. Carty P., Dove M. F. A. — Ibid., 1971, vol. 28, p. 125.
122. Goldberg S. I., Matteson R. L. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 2926.
123. Goldberg S. I., Keith L. H. — J. Chem. Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 250; C. A., 1964, vol. 61, 12034.
124. Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S. et al. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. 275.
125. Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Федин Э. И., Петровский П. В. — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. М.: Наука, 1975, № 2, с. 98; РЖХим, 1976, 4В112.
126. Boichard M. M. J., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.
127. Goldberg S. I., Breland J. G. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
128. Toma S., Salisova M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 55, p. 371.
129. Shiga M., Motoyama J., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1891.
130. Наметкин Н. С., Хезаев А. И., Тюрин В. Д., Донцова В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 959.
131. Nametkine N. S., Tyurine V. D., Nekhaev A. I. et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377; C. A., 1976, vol. 84, 135783; РЖХим, 1976, 15В102.
132. Abram T. S., Watts W. E. — Ibid., 1975, vol. 87, p. C39.
133. Abram T. S., Watts W. E. — Synth. and React. Inorg. Metal-org. Chem., 1976, vol. 6, p. 31.
134. Abram T. S., Watts W. E. — Chem. Commun., 1974, p. 857.
135. Schlögl K., Egger H. — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 376.
136. Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
137. Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 798.
138. Popp F. D., Moynahan E. B. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
139. Bruce M. I., Melvin M. J. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2107.
140. Slocum D. W., Koonsvitsky B. P. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 3664.
141. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кужолова М. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, p. 2642.
142. Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 951.
143. Rausch M. D., Pryge C. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
144. Reed S. F., Jr., Hill W. E. — J. Polym. Sci. A-1, 1972, vol. 10, p. 937.
145. Pat. 2503967 (BRD), 1975; C. A., 1976, vol. 84, p. 44367.
146. Pannell K. H., Cassias J. B., Crawford G. M., Flores A. — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 2671.

147. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2645.
148. Novak R. W., Stevens T. E., Howard M. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1699.
149. Bieber T. I., Dorsett M. T. — Ibid., 1964, vol. 29, p. 2028.
150. Decombe J., Dormond A., Pavoux J. P. — Compt. rend., 1964, vol. 259, p. 4289.
151. Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 72, p. 227.
152. Wolf L., Beer M. — Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 442.
153. Weinmayr V. — Ibid., 1958, Bd. 45, S. 311.
154. Имаи Хироми, Яэзаси Йосикацу. — J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Soc., 1970, vol. 91, p. 452; РЖХим, 1970, 23В219; Шевчик А. М., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М. — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 136.
155. Imai Hiroomi, Ota Tadamasu. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 2497; РЖХим, 1975, 7В141.
156. Cain C. E., Mashburn A., Jr., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1030.
157. Lacan M., Rapic V. — Croat. chem. acta, 1970, knj. 42, s. 411.
158. Hauser C. R., Cain C. E. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 1142.
159. Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Еремина И. А. — ЖОХ, 1970, т. 6, с. 1837.
160. Lacan M., Sarac-Arneri R. — Croat. chem. acta, 1971, knj. 43, s. 215.
- 160a. Salisova M., Toma S., Solcaniova E. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, p. 419.
161. Schlögl K., Mechtler H. — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 150.
162. Rausch M. D., Coleman L. E., Jr. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 107.
163. Patin H., Mourot D. — Compt. rend., 1975, vol. C281, p. 737.
- 163a. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1892.
164. Arimoto F. S., Haven A. C., Jr. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6295.
165. Dabard R., Gautheron B. — Compt. rend., 1962; vol. 254, p. 2014; C. A., 1962, vol. 57, p. 8611.
166. Weliky N., Gould E. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742; Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1892.
167. Patin H. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 2893.
168. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 903.
169. Allenmark S., Grundstrom A. — Chem. scr., 1973, vol. 4, p. 69; РЖХим, 1974, 1Ж394.
170. Lacan M., Rapic V. — Croat. chem. acta, 1974, knj. 46, s. 51; РЖХим, 1975, 3Ж401.
171. Tirouflet J. S., Gautheron B., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96; C. A., 1965, vol. 62, 16294; РЖХим, 1966, 6Ж417.
172. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1976, т. 89, с. 100.
173. Mourot D., Patin H. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 89.
174. Dabard R., Patin H. — Compt. rend., 1966, vol. C263, p. 1153; РЖХим, 1967, 8Ж456.
175. Hauser C., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
176. Витталь Э. Э., Домбровский В. А., Гринев Г. В., Домбровский А. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, с. 874; РЖХим, 1972, 21Ж462.
177. Wilkus E. V., Rauscher W. H. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
178. Furdik M., Elecko P., Kováč S. — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 371.
179. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вильчевская В. Д. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
180. Rosenblum M., Woodward R. B. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5443.
181. Sugiyama N., Teitei T. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 1423.
182. Alper H., Brown S. J., Jaffe K. P. — Org. Prep. and Procedures, 1970, vol. 2, p. 167.
183. Mashburn T. A., Cain C. E., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1982.
184. Furdik M., Toma S., Suchý J. — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 789.
185. Воронков М. Г., Филиппова А. Х., Дубинская Э. И., Прокопьева Г. А. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 706.
186. Akio Sonoda, Ichiro Moritani, Takahiro Saraie, Toru Wada. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2943.
187. Nonoyama M. — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1976, vol. 12, p. 709.
188. Yoshimori Omote, Rynichiro Kobayashi, Noboru Sugiyama. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 2896.
189. Roc. Chem., 1970, sv. 44.
190. Damrau R., Rutledge T. E. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3330.
191. Omota Yoshimori, Kobayashi Rynichiro, Nakada Yoshio, Sugiyama Noboru. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
192. Паушкин Я. М., Шевчик А. М. — Изв. БССР. Сер. хим., 1973, с. 95; РЖХим, 1973, 20Ж332.
193. Паушкин Я. М., Шевчик А. М., Романовская Л. П. — ДАН СССР, 1974, т. 214, с. 114.
194. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1558.
195. А. с. 387997 (СССР)/ Козлов Н. С., Калеников Е. А.; РЖХим, 1974, 10Н153П.
196. Schlögl K., Egger H. — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 1054.
197. Hauser C. R., Pruett R. L., Mashburn T. A., Jr. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1800.

198. Jutz Ch., Wagner R.-M., Kraatz A., Lobering H.-G. — J. Liebigs Ann. Chem., 1975, S. 874; РЖХим, 1976, 8Ж286.
199. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1554.
200. Lewis D. H., Neal M. C., Ponder B. W. — Synth. Commun., 1972, vol. 2, p. 93; РЖХим, 1972, 17Ж431.
201. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1550.
202. Horspool W. M., Sutherland R. G. — Chem. Commun., 1967, p. 240.
203. Horspool W. M., Stanley P., Sutherland R. G. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1365.
204. Hauser C. R., Mashburn T. A., Jr. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1795.
205. Furdik M., Elecko P., Toma S., Suchý J. — Chem. zvěst., 1960, sv. 14, s. 501.
206. Pat. 1361470 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 13461.
207. Neuse E. W., Crossland R. K. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 385.
208. Omori Mamoru, Kurono Masayasu, Yajima Seishi. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1291.
209. Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Chem. Soc., C, 1970, p. 2556.
210. Furdik M., Toma S., Suchý J. — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 449.
211. Furdik M., Toma S. — Ibid., 1966, sv. 20, s. 3.
212. Furdik M., Elecko P., Kovač S. — Ibid., 1967, sv. 21, s. 501.
213. Elecko P., Solcaniova E., Toma S. — Ibid., 1975, sv. 29, s. 411.
214. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, С2, XI-12, с. 8.
215. Dabard R., Patin H. — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2158; РЖХим, 1974, 2Ж452.
216. Furdik M., Toma S., Suchý J., Elecko P. — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 45.
217. Barr T. H., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. P3.
218. Toma S., Salisova M. — Ibid., 1973, vol. 57, p. 199.
219. Pauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
220. Kono H., Sniga M., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 3267.
221. Pat. 3874957 (USA), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 63048.
222. Dormond A., Decombe J. — Compt. rend., 1968, vol. C267, p. 693.
223. Rinehart K. L., Curby R. I., Sokol P. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3420.
224. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.
225. Sasaki J., Pittman C. U., Jr. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3723.
226. Touchard D., Dabard R. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 5005.
227. Schlögl K., Peterlik M., Seiler H. — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1309.
228. Schlögl K., Seiler H. — Ibid., 1960, Bd. 91, S. 79.
229. Furdik M., Toma S., Suchý J. — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 547.
230. Elecko P. — Ibid., 1969, sv. 23, s. 198.
231. Lívar M., Salisová M., Toma S. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1975, vol. 40, p. 415; C. A., 1975, vol. 83, p. 77994.
232. Elecko P. — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1967, sv. 21, s. 49; C. A., 1976, vol. 85, 5849.
233. Pat. 109978 (DDR), 1974; РЖХим, 1976, 1Н124П.
234. Winstead J. A. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1271.
235. Elecko P., Solcaniova E., Toma S. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 396.
236. Toma S., Salisová M. — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1975, sv. 21, s. 59; C. A., 1976, vol. 84, 164981.
237. Elecko P. — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 212.
238. Furdik M., Toma S. — Ibid., 1966, sv. 20, s. 326.
- 238a. Калинин М. И., Коломникова Г. Д., Пузанова В. Е. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1852.
239. Mc Manus S. P. — J. Ala Acad. Sci., 1969, vol. 40, p. 90.
240. Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R. — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
241. Hon F. H., Tidwell T. T. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
242. Gokel G. W., Shepherd J. P., Weber W. P. — Ibid., 1973, vol. 38, p. 1913.
243. Broussier R., Gautheron B. — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 1814; C. A., 1976, vol. 84, 179508; РЖХим, 1976, 7Ж475.
244. Huffman J. W., Rabb D. J. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3588.
245. Pittman C. U., Jr., Suryanarayanan B. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
246. Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, p. 804.
247. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185.
248. Patin H. — Compt. rend., 1970, vol. C270, p. 243; РЖХим, 1970, 15Ж70.
249. Winslow E. C., Brewster E. W. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2982.
250. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, С2, XI—27, с. 8.
251. Woods T. A., Boyd T. E., Beihl E. R., Reeves P. C. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2416.
252. Abram T. S., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I, 1975, p. 113.

253. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
254. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
255. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Tetrahedron Letters, 1960, N 13, p. 1.
256. *Gautheron B., Broussier R.* — Compt. rend., 1973, vol. C276, p. 895.
257. *Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636; РЖХим, 1972, 8Ж588.
258. *Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R.* — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 925.
- 258a. *Несмеянов А. Н., Баран А. М., Постнов В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2828.
259. *Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2171; РЖХим, 1976, 12Ж448.
260. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 938.
261. *Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д.* — Там же, 1974, с. 890.
262. *Yataaka K., Moroe M.* — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3615.
263. *Решетова М. Д., Ярышева Л. М., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2196.
264. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 116.
265. *Сосин С. Л., Антипова Б. А., Ежова Т. М.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18, с. 34.
266. *Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S., Malkova A. I.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 96, p. 271.
267. *Чуранов С. С., Тихонина Н. А.* — Вестн. МГУ. Сер. хим., физ.-мат. и естеств. наук, 1975, т. 16, с. 597.
268. *Riemschneider R., Hem D.* — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
269. *Lacan M., Ibrisagic Z.* — Croat. chem. acta, 1974, vol. 46, p. 107; РЖХим, 1975, 9Б1515.
270. *Moffett L. R., Jr.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 3726.
271. *Goldberg S. I., Bailey W. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 5685.
272. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2413; РЖХим, 1974, 7Ж513.
273. *Зимакова Е. А., Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 1132.
274. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2756; РЖХим, 1974, 7Ж514.
275. *Patin H., Dabard R.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 4971.
276. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2824.
277. *Patin H.* These doct. Sci. Phys. Univ. Rennes, 1972. 179 p.; РЖХим, 1975, 5Ж392.
278. *de Belder A. N., Bourne E. J., Pridham J. B.* — J. Chem. Soc., 1964, p. 5486.
279. *Joung E. J.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1312.
280. *Несмеянов А. Н., Вольтенау Н. А.* — ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 262.
281. *Pat. 864197 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.*
282. *Pat. 898633 (Gr. Brit.), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 15156.*
283. *Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.*
284. *Pat. 3109852 (USA), 1963; Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., Pt II) Park Ridge. N. L.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 248.*
285. *Schlögl K., Pelousek H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.
286. *Rausch M. D., Adams D. L.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 4144.
287. *Kimny T., Moise C., Tainturier G.* — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 1157; РЖХим, 1974, 21Ж462.
288. *Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1384; C. A., 1973, vol. 79, 78927.
289. *Abbeyes H.* — Compt. rend., vol. C273, p. 1009.
290. *Dormond A., Decombe J.* — Ibid., 1966, vol. C263, p. 149.
291. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
292. *Gautheron B., Tirouflet J., Boichard J.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 658; C. A., 1967, vol. 67, 11569.
293. *Pat. 1396273 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 7045.*
294. *Thomson I. B.* — Chem. and Ind., 1959, p. 1122.
295. *Boichard J., Delepine M.* — Compt. rend., 1961, vol. C253, p. 2702.
296. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 390.
297. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 595.
298. *Neuse E. W., Quo E., Howells W. G.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 4071.
299. *Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1901.
300. *Несмеянов А. Н., Вольтенау Н. А.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 605.
301. *Pat. 864198 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.*
302. *Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.*
303. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.

304. *Huffman J. W., Core J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
305. *Bublitz D. E.* — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 2381.
306. *Uysal H., Gautheron B.* — Bull. Soc. chim. France, 1977, p. 263; *Bublitz D. E.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 149.
307. *Habib M. J. A.* — Ibid., 1969, vol. 18, p. 361.
308. *Elecko P., Foltinová P., Salisová M.* et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94.
309. *Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 191.
310. *Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 82, S. 68.
311. *Rinehart K. L., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3462.
312. *Rinehart K. L., Jr., Motz K. L., Moon S.* — Ibid., 1957, vol. 79, p. 2749.
313. *Rinehart K. L., Motz K. L.* — Chem. and Ind., 1957, p. 1150.
314. *Vogel M., Rausch M., Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 1016.
315. А. с. 317658 (СССР), 1971/ Форост М. П., Волицева С. Н., Емельянова В. А.; РЖХим, 1972, 14П210.
316. *Kono H., Ishige M., Sakai K.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 867.
317. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 627.
318. *Tirouflet J., Laviror E., Metzger I., Boichard J.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1960, vol. 25, p. 3277.
319. *Weimayr V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
320. *Jamakawa K., Ochi H., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905; С. А., 1963, vol. 59, 8787.
321. *Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 4530.
322. *Richards J. H., Curphey T. J.* — Chem. and Ind., 1956, p. 1456.
323. *Rosenblum M., Howells W. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1167.
324. *McDonnell J. J., Pochopien D. J.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2092.
325. *McDonnell J. J., Pochopien D. J.* — Ibid., 1972, vol. 37, p. 4064.
326. А. с. 176923 (СССР), 1965/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Оpubл. в Б. И., 1965, № 24, с. 26.
327. *Коршак В. В., Сосин С. Л., Алексеева В. П., Афонина Р. И.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 779.
328. *Гердцители И. М., Асатиани Л. П.* — Сообщ. АН ГССР, 1968, т. 51, с. 91; С. А., 1969, vol. 70, 11797.
329. *У. Гунь-ли, Соколова Е. Б., Членов И. Е., Петров А. Д.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 111.
330. *Вишнякова Т. П., Марьяшкин Н. Я., Эляшберг М. Е.* — ЖОХ, 1967, т. 3, с. 947.
331. *Floris B.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
332. *de Groot A. D., de Haan C., Nanekamp H. B.* et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 241.
333. *Решетова М. Д., Янковский С. А., Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1974, т. 34, с. 184.
334. *Rinehart K. L., Kittle P. A., Ellis A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
335. *Несмеянов А. Н., Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2160.
336. *Гердцители И. М., Асатиани Л. П.* — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 2025.
337. *Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Лещева И. Ф.* и др. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 858.
338. *Edwards E. I., Epton R., Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. C49.
339. Pat. 3770786 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 21П277П.
340. *Вишнякова Т. П., Марьяшкин Н. Я., Эляшберг М. Е.* и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1967, т. 72, с. 58; РЖХим, 1968, 13Ж518.
341. *Несмеянов А. Н., Перевадова Э. Г., Бейноравичуте З. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439; *Canonie P., Foscolos G., Haroler R.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 178, p. 331.
342. *Abram T. S., Watts W. E.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1974, vol. 4, p. 335.
343. *Соколова Е. Б., Массарская С. М., Дятлова В. Г., Прокопова Л. К.* — ЖОХ, 1974, т. 43, с. 2706.
344. *Wende A.* — Plast. and Kautsch., 1963, Bd. 10, S. 32.
345. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4165.
346. *Vozak R. E., Sorensen H. M., Riley R. G.* — Chem. Commun., 1969, p. 520.
347. А. с. 234404 (СССР), 1969/ Коршак В. В., Сосин С. Л., Антипова Б. А.; Оpubл. в Б. И., 1969, № 4, с. 35.
348. *Dortmond A., Ravoux J.-P., Descombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 1152.
349. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И., Петровский П. В.* — ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 599.
350. *Домбровский А. В., Листван В. Н.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 1300; РЖХим, 1970, 5Ж699.
351. *Biehl E. R., Reeves P. C.* — Synthesis, 1973, p. 360.
352. *Rapic V., Schlögl K., Steinitz B.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 94, p. 87.

353. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1372.
- 353a. Hassan K. M., Aly M. M., El-Naggar G. M. — J. Chem. Technol. and Biotechnol., 1979, vol. 79, p. 515.
354. Pavlik I., Kvikorka J., Handler K. — Ztschr. Chem., 1968, Bd. 8, S. 390; C. A., 1969, vol. 70, 11794.
355. Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Магус Ф. Ф. — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2379.
356. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Магус Ф. Ф. и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1968, т. 72, с. 46; РЖХим, 1968, 7В139.
357. Razuvayev G. A. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 32, p. 113.
358. Несмеянов А. Н., Шульгин Г. Б., Рыбин Л. В. и др. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2032.
359. Дягилева Л. М., Андреев В. Я. — Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1973, с. 126; C. A., 1974, vol. 80, 83201.
360. Дягилева Л. М., Андреев В. Я. — Там же, 1972, с. 70; РЖХим, 1973, 8В999.
361. Traverso O., Rossi R., Sostero S., Carassiti V. — Mol. Photochem., 1973, vol. 5, p. 457.
362. Bozak R. E., Iaveheripour H. — Chem. and Ind., 1973, p. 696.
363. Ali L. H., Cox A., Kemp T. J. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1468.
364. Alper H. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. C29.
365. Agranat I., Cohen S., Aharon-Shalom E., Bergmann E. D. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 1163.
366. Pat. 2683157 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 10364.
367. Knobloch F. W., Rauscher W. H. — J. Polym. Sci., 1961, vol. 54, p. 651.
368. Petrovitch P. — Double-liaisons, 1966, vol. 133, p. 1093; C. A., 1968, vol. 68, p. 29843.
369. Plummer L. — J. Polym. Sci., 1964, A-2, p. 2559.
370. Твердозлобов В. П., Целинский И. В., Гидасов Б. В., Чикишева Г. Ю. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2335.
371. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте Э. А., Малыгина И. Л. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
372. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М. — Высокмолекуляр. соединения, 1966, т. 8А, с. 181.
373. Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Бульон Н. Н. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1967, вып. 72, с. 61; РЖХим, 1968, 13Ж519.
374. Sonoda A., Moritani I. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 133.
375. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
376. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, с. 45.
377. Несмеянов Н. А., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 518.
378. Lindsay J. K., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 355.
379. Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D., Cain C. E. — Ibid., p. 717.
380. Schmitt G., Özman S. — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3689.
381. Schmitt G., Özman S. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 3331.
382. Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y. — Nippon Kagaku Zasshi, 1976, p. 353; C. A., 1976, vol. 85, p. 21589; Ito T., Yoshiaki K., Yasuo T. — Токё когё сикэисё хококу, Tokyo Kogyo shikensho Hokoku; J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1976, vol. 71, p. 248; РЖХим, 1977, 2Ж450.
383. Little W. F., Lynn K. N., Williams R. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3055.
384. Little W. F., Eisenthal R. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3609.
385. Bernard M. A., Borel M.-M. — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 2918; C. A., 1968, vol. 68, p. 26418.
386. Несмеянов Н. А., Реутов О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
387. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1903.
388. Nesmeyanov A. N. — In: Substitution in Ferrozen-Kern: Referatenband XIV Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie. Zürich, 1955, Ref. N 296, S. 193.
389. Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1845.
390. Little W. F., Reilley C. N., Johnson J. D. et al. — Ibid., 1964, vol. 86, p. 1376.
391. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, p. 832.
392. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Gubin S. P. et al. — Tetrahedron Letters, 1966, p. 2381.
393. Franz H. — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427.
394. Shih S.-C., Sung H.-T., Li F.-C. — K'oHsueh T'ung Pao, 1965, p. 78; C. A., 1965, vol. 63, p. 13314.
395. Lee C. C., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
396. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. — ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 835.
397. Boichard J., Tirouflet J. — Compt. rend., 1961, vol. 253, p. 1337; РЖХим, 1962, 19Ж299.
398. Haller G., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 2044.

399. *Tirouflet J., Monin J. P., Tainturier G., Dabard R.* — *Compt. rend.*, 1963, vol. 256, p. 433; *C. A.*, 1963, vol. 59, p. 1678.
400. *Tainturier G., Tirouflet J.* — *Compt. rend.*, 1964, vol. 258, p. 5666; *C. A.*, 1964, vol. 61, 9525.
401. *Yamakawa K., Moroe M.* — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1974, vol. 22, p. 709; РЖХим, 1974, 18Ж443.
402. *Rinehart K. L., Curby R. J., Gustafson D. H. et al.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, p. 3263.
403. *Hisatome M., Sakamoto T., Yamakawa K.* — *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 107, p. 87.
404. *Touchard D., Dabard R.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1975, p. 2567; *C. A.*, 1976, vol. 85, 5847.
405. *Huffman J. W., Asburg R. L.* — *J. Org. Chem.*, 1965, vol. 30, p. 3941.
406. *Dormond A.* — *Compt. rend.*, 1969, vol. 268C, p. 2102; *C. A.*, 1969, vol. 71, 70707.
407. *Домбровский А. В., Гринев Г. В., Витталь Э. Э., Домбровский В. А.* — *Вестн. АН УССР*, 1969, т. 31Б, с. 19; *C. A.*, 1969, vol. 71, p. 50173.
408. *Кочетухина К. Г., Домрачев Г. А., Разумов Г. А.* — *ЖОХ*, 1969, т. 39, с. 1008.
409. *Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr.* — *J. Org. Chem.*, 1961, vol. 26, p. 4179.
410. *Schlögl K., Steyrer W.* — *J. Organometal. Chem.*, 1966, vol. 6, p. 399.
411. *Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Вильчевская В. Д.* — *ДАН СССР*, 1958, т. 118, с. 512.
412. *Schlögl K., Seiler H.* — *Angew. Chem.*, 1960, Bd. 72, S. 68.
413. *Tirouflet J., Dabard R., Gautheron B.* — *Compt. rend.*, 1963, vol. 256, p. 1315; *C. A.*, 1963, vol. 59, p. 3955.
414. *Pat. 3222373 (USA)*, 1965; *C. A.*, 1966, vol. 64, 5139.
415. *Falk H., Schlögl K.* — *Monatsh. Chem.*, 1965, Bd. 96, S. 1065.
416. *Pat. 3461287 (USA)*, 1969; *C. A.*, 1969, vol. 71, 81541.
417. *Schirafuji T., Odaira A., Yamamoto Y., Nozaki H.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1972, vol. 45, p. 2884.
418. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 656.
419. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shulpin G. B., Pogrebnyak A. A.* — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 92, p. 341.
420. *Decombe J., Ravoux J. P., Dormond A.* — *Compt. rend.*, 1964, vol. 258, p. 2348.
421. *Dormond A., Decombe J.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1968, p. 3673; *C. A.*, 1969, vol. 70, p. 20200.
422. *Dormond A., Ravoux J. P., Decombe J.* — *Compt. rend.*, 1966, vol. 262C, p. 940; *C. A.*, 1966, vol. 64, 19670.
423. *Moise C., Tirouflet J.* — *Compt. rend.*, 1968, vol. 267C, p. 414; *C. A.*, 1968, vol. 69, 106858.
424. *Gautheron B., Tirouflet J.* — *Compt. rend.*, 1964, vol. 258, p. 6443; *C. A.*, 1964, vol. 61, 7041.
425. *Moise C., Tirouflet J.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 2656; *C. A.*, 1970, vol. 73, 120733.
426. *Moise C., Tirouflet J.* — *Comp. rend.*, 1967, vol. 265C, p. 457; *C. A.*, 1968, vol. 68, 29844.
427. *Gautheron B., Leblanc J.-C.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1971, p. 3629; *C. A.*, 1972, vol. 76, 59727.
428. *Nielsen A. T., Norris W. P.* — *J. Org. Chem.*, 1976, vol. 41, p. 655.
429. *Lednicer D., Lindsay J. K., Hauser C. R.* — *Ibid.*, 1958, vol. 23, p. 653.
430. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 1241.
431. *Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 51, p. 343; *C. A.*, 1973, vol. 79, 17908.
432. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П. и др.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1968, с. 1868.
433. *Mechtler H., Schlögl K.* — *Monatsh. Chem.*, 1966, Bd. 97, S. 754.
434. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 1973, p. 17.
435. *Rocz. chem.*, 1975, vol. 49.
436. *Schlögl K.* — *Monatsh. Chem.*, 1957, Bd. 88, S. 601.
437. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А., Займевская Т. А.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 219, с. 614.
438. *Sugiyama N., Suzuki H., Shioura Y., Teitei T.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1962, vol. 35, p. 767.
439. *Tanikawa K., Arakawa K.* — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1965, vol. 13, p. 926; *C. A.*, 1965, vol. 63, 13313.
440. *Дворянцева Г. Г., Шейнкер Ю. Н., Юрьева Л. П., Несмеянов А. Н.* — *ДАН СССР*, 1964, т. 156, с. 873.
441. *Дворянцева Г. Г., Стручкова М. И., Шейнкер Ю. Н. и др.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, с. 945.
442. *Дворянцева Г. Г., Шейнкер Ю. Н.* — *Там же*, 1963, с. 924.
443. *Несмеянов А. Н., Решетова М. Д., Перевалова Э. Г.* — *Там же*, 1969, с. 1939.

444. *Wolfarth E. F.* — *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, p. 185; *C. A.*, 1958, vol. 52, 7945.
445. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Шейнкер Ю. Н.* и др. — *ДАН СССР*, 1966, т. 169, с. 1083.
446. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Грандберг К. И.* и др. — Там же, 1965, т. 160, с. 1075.
447. *Коридзе А. А., Мохов А. И., Петровский П. В., Федин Э. И.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2156.
448. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П.* — Там же, 1965, с. 909.
449. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Заславская Г. Б., Кочеткова Н. С.* — *ДАН СССР*, 1965, т. 160, с. 837.
450. *Грандберг К. И., Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 549.
451. *Грандберг К. И., Губин С. П.* — Там же, с. 551.
452. *Губин С. П., Грандберг К. И., Шенилов И. П.* — Там же, 1967, с. 1149.
453. *Pavlik I., Foniok R., Greg J.* — *Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubice*, 1967, sv. 15, s. 25; *C. A.*, 1968, vol. 68, 82728.
454. *Несмеянов А. Н., Стукан Р. А., Губин С. П.* и др. — *Теорет. и эксперим. химия*, 1966, т. 2, с. 805.
455. *Cook C. F., Gray P. R., Barton H. M., Jr.* — *U. S. Atom Energy Communs*, 1967, p. 130; *C. A.*, 1968, vol. 69, 46289.
456. *Lesikar A. V.* — *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, p. 2746.
457. *Tanikawa K., Arakawa K.* — *Bunseki Kagaku*, 1971, vol. 20, p. 278; *C. A.*, 1971, vol. 75, 29735.
458. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Кочеткова Н. С., Витт С. В.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 560.
459. *Palenik G. L.* — *Inorg. Chem.*, 1969, vol. 8, p. 2744.
460. *Боровак Т. Э., Шкловер В. Е., Гусев А. И.* и др. — *ЖСХ*, 1970, т. 11, с. 1087.
461. *Krikonis A. P., Silverman J., Yannoni N. F.* — *Acta crystallogr. B*, 1972, vol. 28, p. 987; *C. A.*, 1972, vol. 76, 159642.
462. *Mandelbaum A., Cais M.* — *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3847.
463. *Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.* — *ДАН СССР*, 1964, т. 155, с. 857.
464. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Львова Т. И., Никольский Б. П.* — Там же, 1969, т. 189, с. 115.
465. *Губин С. П., Грандберг К. И., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Там же, 1964, т. 159, с. 1075.
466. *Stierle D., Biehl E. R., Reeves P. C.* — *J. Organometal. Chem.*, 1974, vol. 72, p. 221.
467. *Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, p. 4025.
468. *Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, с. 721.
469. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — *Chem. Communs*, 1972, p. 265.
470. *Traverso O., Rossi R., Carassiti V.* — *Ann. Univ. Ferrara. Sez. V*, 1974, vol. 3, p. 103; *C. A.*, 1975, vol. 82, 178125.
471. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1965, с. 1694.
472. *Hoski Y., Akiyama T., Sugimori A.* — *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1485.
473. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Голодня Р. В.* и др. — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1956, с. 739.
474. *Lau H. H., Hart H.* — *J. Org. Chem.*, 1959, vol. 24, p. 280.
475. *Allenmark S., Kalen K., Sandblom A.* — *Chem. scr.*, 1975, vol. 7, p. 97; *C. A.*, 1975, vol. 83, 79362.
476. *Carraher C. E., Jr., Jorgensen S., Lessek P. J.* — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, vol. 20, p. 2255.
- 476a. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1963, с. 1967.
- 476b. *Carraher C. E.* — *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, vol. 19, p. 523.
477. *Kupchik E. J., Kiesel R. J.* — *J. Org. Chem.*, 1966, vol. 31, p. 456.
478. *Carraher C. E., Jr., Lessek P. J.* — *Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.*, 1973, vol. 33, p. 420; *C. A.*, 1975, vol. 83, 28607.
479. *Carraher C. E., Jr., Lessek P. J.* — *Angew. makromol. Chem.*, 1974, Bd. 38, S. 57; *C. A.*, 1974, vol. 81, 136581.
480. *Pat. 3598849 (USA)*, 1971; *C. A.*, 1971, vol. 75, 118408.
481. *Morris D. R., Rockett B. W.* — *J. Organometal. Chem.*, 1972, vol. 35, p. 179.
482. *Carraher C. E., Jr., Reimer J. T.* — *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1972, vol. 10, p. 3367; *РЖХим*, 1973, 9C216.
483. *Carraher C. E., Blazall H. S.* — *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1975, vol. 16, p. 261; *РЖХим*, 1976, 1C353.
484. *Калинин В. Н., Федоров Л. А., Гасанов К. Г.* и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1970, с. 2404.

485. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A. — J. Chem. Soc. A, 1967, p. 365.
486. А. с. 179309 (СССР), 1966 / Палицын Н. П., Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.; С. А., 1966, vol. 65, 2300.
487. А. с. 367700 (СССР), 1976 / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Палицын Н. П.; Опубл. в Б. И., 1976, № 2.
488. Falk H., Krasa C., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1552.
489. Pat. 3558680 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 75, 20629.
490. Pat. 2816904 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
491. Baggett N., Foster A. B., Haines A. H., Stacey M. — J. Chem. Soc., 1960, p. 3528.
492. Lorkowsky H.-J., Pannier R., Wende A. — J. prakt. Chem., 1967, Bd. 35, S. 149.
493. Falk H., Schlögl K. — Tetrahedron, 1966, vol. 22, p. 3047.
494. Haller G., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 603.
495. Сосин С. Л., Алексеева В. П., Литвинова М. Д. и др. — Высокомолекуляр. соединения: крат. сообщ., 1976, т. 18, с. 703.
496. Несмеянов А. А., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
497. Schlögl K., Sauhup H. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 927.
498. Egger H., Schlögl K. — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 398.
499. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — Ibid., 1975, vol. 85, p. C23.
500. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — Ibid., 1976, vol. 107, p. 351.
501. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7П242П.
502. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 907.
503. Sunthakar S. V., Mahadik S. T. — Indian J. Chem., 1973, vol. 11, p. 1207.
504. Reich-Rohrwig P., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 2175.
505. Rausch M., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 505.
506. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2796.
507. Pat. 3847958 (USA), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 98776.
508. Pat. 3857870 (USA), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 79963.
509. Pat. 3867213 (USA), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 63045.
510. Valot H. — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 403.
511. Pittman C. U., Jr. — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 1687.
512. Valot H. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1972; C. A., 1969, vol. 71, 50577.
513. Neuse E. W., Frahe R. M. — J. Macromol. Chem., 1966, vol. 1, p. 611.
514. Cassidy P. E., Carlton D. M., Fogle L. — J. Polym. Sci. A-1, 1971, vol. 9, p. 2419.
515. Schlögl K. — Naturwissenschaften, 1958, Bd. 45, S. 337.
516. Шешун В. Г., Сахаров Б. С., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1969, с. 48; РЖХим, 1970, 16Ж588.
517. Falk H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 578.
518. Ban K., Saegusa T., Furukawa J. — Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 148; C. A., 1966, vol. 65, 7287.
519. Little W. F., Eisenthal R. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 1577.
520. Schlögl K., Falk H., Haller G. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 82.
521. Наметкин Н. С., Шеелзгеймер Г. А., Тюрин В. Д. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 478.
522. Lorkowski H. J., Pannier R. — J. prakt. Chem., 1969, Bd. 311, S. 936.
523. Slocum D. W., Jennings C. A., Engelmann T. R. et al. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
524. Slocum D. W., Stonemark F. E. — Ibid., 1973, vol. 38, p. 1677.
525. Lorkowski H. J. — J. prakt. Chem., 1969, Bd. 311, S. 958.
526. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Гостеева Г. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1467.
527. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Шабанова Р. П. — Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9, с. 144.
528. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Тимофеева Л. М. — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2534.
529. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1971, vol. 19.
530. Popp F. D., Roth S., Kirby J. — J. Med. Chem., 1963, vol. 6, p. 83; C. A., 1963, vol. 58, 9133.
531. Neuse E. W., Rosenberg H. — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 1567.
532. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1205.
533. Нефедов В. А., Тарыгина Л. К. — ЖОХ, 1976, т. 12, с. 2012.
534. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
535. Nesmejanow A. N., Sazonowa W. A., Drosd W. N. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
536. Sato M., Ito T., Motoyama I. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976.
537. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
538. Vowinkel E., Bartel J. — Chem. Ber., 1974, Bd. 107, S. 1221.
539. Schlögl K., Walser M. — Monatsch. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
540. Peet J. H., Rockett B. W. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.

541. *Нефедов В. А., Беспалов Б. П., Тумов В. В.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1553.
541a. *Freeman M. B., Sneddon L. G., Huffman J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5194.
542. *Webster O. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4055.
543. Pat. 3536694 (USA), 1970; C. A., 1971, vol. 74, 65559. *Christopher R. E., Venanzi L. M.* — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 489.
544. *Lednicer D., Mashburn T. A., Jr., Hauser C. R.* — Org. Synth., 1960, vol. 40, p. 45.
545. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — Chem. Ind., 1964, S. 1831.
546. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.
547. *Lednicer D., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 43; *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1036.
548. *Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Решетова М. Д.* — Там же, 1967, с. 1617.
549. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 279.
550. *Рыбинская М. И., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Погребняк А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2063.
551. *Вишнякова Т. П., Коридзе А. А., Козлова Е. К.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1969, т. 11, с. 458.
552. *Вишнякова Т. П., Коридзе А. А.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 210.
553. *Соколов А. Н., Гольман Л. П., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 244.
554. *Koridze A. A., Gubin S. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 157.
555. *Коридзе А. А.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 1649.
556. *Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Назир-аль-Ладдави М., Гормашева Н. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2170; *Nametkin N. S., Tyurin V. D., Slupchin'sky M., Al-laddavi M. N.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 154, p. 289.
557. *Asano R., Moritani I., Sonoda A. et al.* — J. Chem. Soc. C, 1971, с. 3691.
558. *Коридзе А. А., Вишнякова Т. П.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 922.
559. *Shul'pin G. B., Koridze A. A., Pogrebnyak A. A. et al.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1973, vol. 3, p. 83.
560. *Shirota Y., Yoshida K., Nogami T., Mikawa H.* — Chem. Lett., 1973, p. 1271; C. A., 1974, vol. 80, 70929.
561. *Falk H., Peterlik M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 787.
562. *Наметкин Н. С., Шеаггеймер Г. А., Тюрин В. Д. и др.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1567.
563. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Там же, 1963, с. 1377.
564. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
565. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И.* — Там же, с. 2241.
566. *Marr G., Ronayne J.* — Chem. Commun., 1970, p. 350.
567. *Marr G., Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
567a. *Dewey F. M.* — Tetrahedron Letters, 1968, N 39, p. 4207. *Pauson P. L., Toma S.* — Ibid., 1971, N 37, p. 3367.
568. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron, 1964, vol. 20, p. 791.
569. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 355.
570. *Handlir K., Pavlik I.* — Sb. Věd. pr. VŠCHT Pardubice, 1965, vol. 1, p. 13; C. A., 1966, vol. 65, 2294.
571. *Jain S. C., Rivest R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1579.
572. *Коридзе А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2616.
573. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Какурина Л. Н.* — Там же, 1964, с. 1897.
574. *Oserby I. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
575. *Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 78, p. 241.
576. *Hallas G.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 5770.
577. *Roberts D. T., Jr., Little W. F., Bursey M. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 6156.
578. Pat. 3678088 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 11Н103П; *Шевчук А. М., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М. и др.* — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1978, с. 114.
579. *Epton R., Marr G., Rogers G. K.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. C42.
580. *Чалых Г. П., Соколова Е. Б., Шалыгина О. Д., Носкова Н. В.* — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 61, с. 164.
581. *Schlögl K., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
582. *Omote Y., Kobayashi R., Kashima C., Sugiyama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 44, p. 3463.
583. *Falk H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 33.
584. *Crawford W., Furbitt T. D., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 341.
585. *Little W. F., Eisenthal R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4936.
586. *Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 362.

587. *Akiyama T., Sugimori A., Hermann H.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, vol. 46, p. 1855; *Akiyama T., Kitamura T., Kato T. et al.* — *Ibid.*, 1977, vol. 50, p. 1137.
588. *Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Маслин Д. Н.* — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1964, с. 926.
589. *Hill E. A., Buck I. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, p. 4216.
590. *Sokolova E. B., Shebanova M. P., Datskevich L. A.* — *Sin. Fiz-Khim. Polim.*, 1970, S. 69; *C. A.*, 1970, vol. 73, 131397. *Волжин А. И., Верховодка Л. Ю., Розмыслова А. А., Паушкин Я. М.* — *Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ.*, 1977, т. 19, с. 593.
591. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В. и др.* — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1965, с. 77.
592. *Петров А. Д., Соколова Е. Б., Бакунчик Г. П.* — *ДАН СССР*, 1963, т. 148, с. 598.
593. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1959, т. 129, с. 1060; *Нестеуанов А. Н., Sazonova V. A., Drozd V. N.* — *Tetrahedron Letters*, 1959, p. 13.
594. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А.* — *ДАН СССР*, 1960, т. 133, с. 126.
595. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1961, т. 137, с. 102.
596. *Benson R. E., Lindsey R. V.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, p. 5471.

ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА

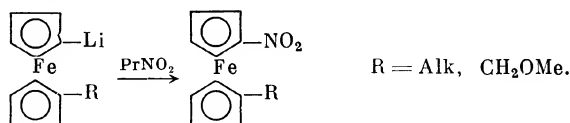
Соединения азота, содержащие ферроценильную группу, весьма разнообразны и многочисленны. В данной главе рассмотрены преимущественно нитросоединения и амины, в которых азот связан с Ср-кольцом.

Из ферроценильных соединений фосфора исследованы главным образом триферроценил- и ферроценил(фенил)фосфины. Они используются как лиганды при синтезе комплексов переходных металлов.

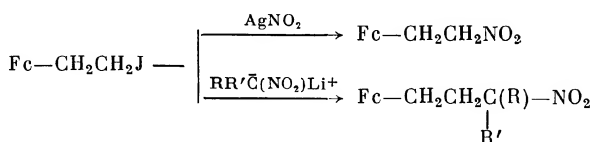
1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Ферроцен и его производные окисляются при действии нитрующих агентов, поэтому нитросоединения ферроценового ряда не удастся получить прямым нитрованием.

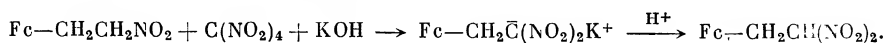
Нитроферроцен и его производные синтезированы из литийферроценов при действии на них пропиленитрата (см. гл. 14, раздел II).



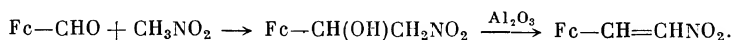
Получены нитропроизводные алкилферроценов, содержащие нитрогруппу в алкильной цепи [1]. Для их синтеза использовали α, β -ферроценилиодэтан, который при реакции с AgNO_2 или с литиевыми солями нитроалканов образует нитропроизводные, содержащие ферроценильную группировку.



При обработке α, β -ферроценилнитроэтана тетранитрометаном в щелочной среде выделено динитропроизводное [1]:



Конденсация ферроценилальдегида с нитрометаном с последующей дегидратацией нитроспирта приводит к нитропроизводному винилферроцена [1a]:



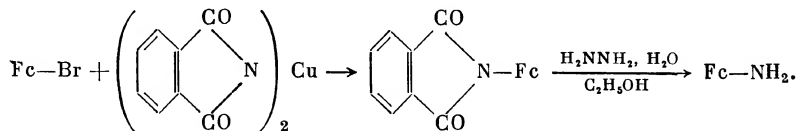
При взаимодействии тозилата ферроценилметилпиридиния с литиевыми производными нитроаминов получены ферроценилметилнитроамины [2] и исследована кинетика их термораспада [2a].



О получении нитроарилферроценов см. гл. 3, раздел VII.

II. АМИНЫ

Ферроцениламин получен при взаимодействии ферроцениллития и *о*-бензилового или *о*-метилового эфира гидроксилamina [3, 3а], из азида ферроценкарбоновой кислоты по Курциусу [4], замещением галогена на фталимидную группу при действии фталимида меди с последующим нагреванием со спиртовым раствором гидразингидрата [4а]:



Ферроцениламин образуется с высокими выходами при восстановлении различных ферроценильных соединений азота — азоферроцена [5—7], фенилазоферроцена [8], ферроценилазида [9] и нитроферроцена [10—12].

Удобны также препаративные методики синтеза ферроцениламина из нитроферроцена [12] и из бромферроцена через N-ферроценилфталимид [4а].

Синтез ферроцениламина из бромферроцена [4а]. Смесь 0,60 г бромферроцена и 1,5 г фталимида меди нагревают на масляной бане при 135—140 °С в течение 2 час. Затем смесь многократно промывают эфиром. Красный эфирный раствор промывают водой, 10%-ным раствором КОН, опять водой и испаряют. Получено 0,48 г N-ферроценилфталимида (84% от теорет.) с т. пл. 150—153 °С. После перекристаллизации из спирта т. пл. 156—157 °С.

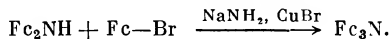
N-ферроценилфталимид (0,30 г) кипятят (в атмосфере азота) с 0,5 мл гидразингидрата в 5 мл спирта в течение 40 мин. Затем смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Эфир промывают водой, 10%-ным раствором КОН, затем снова водой. Ферроцениламин извлекают 10%-ной HCl, осаждают 10%-ным раствором щелочи, фильтруют, промывают водой и сушат в вакуум-эксихаторе над P₂O₅. Получено 0,15 г (82% от теорет.) ферроцениламина с т. пл. 153—155 °С.

Синтез ферроцениламина из нитроферроцена [12]. К смеси 2,6 г нитроферроцена, 100 мл спирта, 25 мл бензола и 50 мл конц. HCl при энергичном перемешивании добавляют небольшими порциями 12,5 г цинковой пыли. После 30-минутного перемешивания смесь отфильтровывают от непрореагировавшего цинка, фильтрат разбавляют водой и после подщелачивания экстрагируют эфиром. Полученный ферроцениламин извлекают разб. HCl и после подщелачивания кислого раствора экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку промывают водой, сушат поташом, растворитель удаляют в вакууме. Выход ферроцениламина (2,3 г) количественный. Кристаллизуется из спирта.

Ферроцениламин — основание, значительно более сильное, чем анилин [12, 13], но основность его несравненно ближе к ароматическим аминам, чем к жирным.

Описаны ацетил- [3, 4, 4а], пропионил- [14], фурфуроил- [15], малеинил- [16], бензоил- [3], моно- и диалкил- [14, 17, 18], моно- и дифенилпроизводные [19] ферроцениламина, а также диферроцениламин [20] и его ацетил- и этилпроизводные.

Сравнение констант основности N-алкилированных ферроцениламинов с константами основности ароматических и алифатических аминов показывает, что изменение основности при N-алкилировании в ферроценовом и в алифатическом рядах аналогично. Так, введение одной этильной группы усиливает основные свойства аминов (этилферроцениламин, диэтиламин), а введение второй этильной группы понижает основность амина (диэтилферроцениламин, триэтиламин) [13]. Диферроцениламин по некоторым свойствам напоминает дифениламин. Он не извлекается из бензольных растворов разбавленными кислотами, но растворяется в конц. HCl [20]. Триферроцениламин получен из диферроцениламина и бромферроцена [20а]:

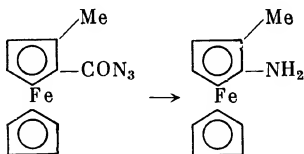


Описаны ферроцениламины, имеющие заместители в Cr-кольце. Так, 1,1'-аминоэтилферроцен синтезирован из 1,1'-фталимидоэтилферроцена [21] и идентифицирован в виде его ацетилпроизводного.

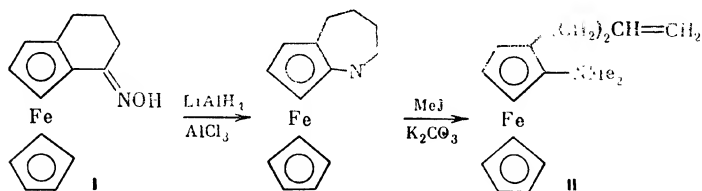
При ацетилировании N-ферроценилфталимида и N-ацетилферроцениламина ацетильная группа вступает преимущественно в незамещенное Ср-кольцо, и после гидролиза образуется 1,1'-амино(ацетил)ферроцен [22].

1-(1'-Хлорферроценил)амин получен из 1-(1'-хлорферроценил)борной кислоты и фталимида меди, известно его ацетилпроизводное [19]. Основность 1-(1'-хлорферроценил)амина значительно ниже основности ферроцениламина [13].

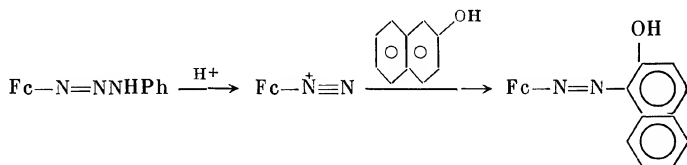
Из азиды 2-метилферроценкарбоновой кислоты в присутствии полифосфорной кислоты получен 2-метилферроцениламин [23]:



При восстановлении циклического ферроценилкетоксима I алюмогидридом лития в присутствии хлористого алюминия образуется циклический амин, который под действием иодистого метила в присутствии поташа превращается в амин II [14].

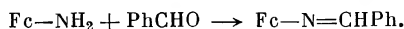


Диазотировать ферроцениламин не удается, так как азотистая кислота разрушает ферроценовое ядро. Соли ферроценилдиазония получены из ферроценилазида через бензолдиазоаминоферроцен [9, 24].

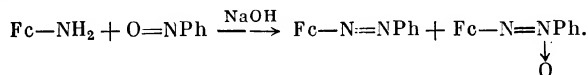


Подобно ароматическим диазосоединениям, они сочетаются с β-нафтолом, легко реагируют с нуклеофильными реагентами по типу реакций замещения с выделением азота [24]. Соли ферроценилдиазония менее энергично, чем соли фенилдиазония, вступают в реакцию азосочетания с фенолом, N,N-диметиланилином и β-нафтолом [25]. Соли ферроценилдиазония с аминами легко образуют триазены [25].

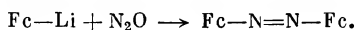
Ферроцениламин вступает в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, давая азометиновые производные [15, 26]:



При конденсации ферроцениламина с нитрозобензолом в качестве основного продукта образуется бензолазоферроцен, кроме того, выделен бензолазоксиферроцен [7].



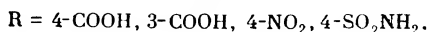
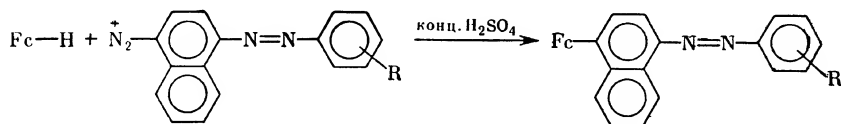
Азоферроцен получен при действии закиси азота на ферроцениллитий [5, 6]:



Найдено, что при взаимодействии азоферроцена и сильных кислот, превращающих азобензол в бензидин, азоферроцен соединений типа бензидина не образует [5, 6].

Изучение поведения азоферроцена в условиях получения гидразосоединений и их последующей перегруппировки в бензидин показало, что перегруппировка типа бензидиновой в ферроценовом ряду не осуществляется [5, 6]. Ферроценил как заместитель в фенильном ядре затрудняет бензидиновую перегруппировку гидразобензолов — *m*- и *n*-ферроценилгидразобензолы в условиях бензидиновой перегруппировки преимущественно диспропорционируют, а не перегруппировываются [27, 28].

При взаимодействии ферроцена с диазотированными аминоазосоединениями получены азопроизводные, содержащие ферроценильную группу [28a]:



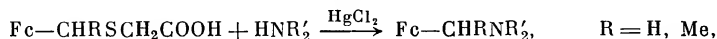
Из метил- и фенилазоциклопентадиениллития и FeCl_2 получены метил- и фенилазоферроцены [8].

1,1'-Диаминоферроцен, $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{NH}_2$, выделен при восстановлении 1,1'-ферроценилдиазида [9] и фенилазоферроцена [8]; на воздухе он легко окисляется, идентифицирован в виде диметилового эфира 1,1'-ферроценилен-бис-карбаминовой кислоты.

бис-Диазосоединение, полученное из 1,1'-*бис*-бензолдиазоаминоферроцена, сочетается с β -нафтолом, давая *бис*-азосоединение [24].

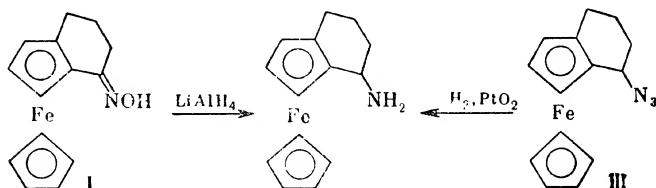
Известны амины, содержащие ферроценильную группировку, в которых аминогруппа связана не с ферроценовым ядром, а отделена от него одним или несколькими атомами углерода. О синтезе и свойствах N,N -диметил-аминометилферроцена и его замещенных см. гл. 12, раздел II.

Ферроценилметиламин и его алкильные производные с высокими выходами получены из *S*-(1-ферроценилалкил)тиогликолевых кислот и алкиламинов в присутствии сулемы [28б]:

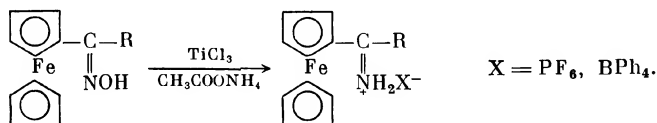


а также при восстановлении ферроценилметилазида [29]. Описана его конденсация с формальдегидом [29a].

При восстановлении оксимов ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов получены соответственно моно- и диамины [30, 30a]. α -Аминоэтилферроцен образуется также при восстановлении соответствующего азида [30]. β -Аминоэтилферроцен получен при восстановлении β -нитровинилферроцена и охарактеризован в виде ацетилпроизводного [31]. При восстановлении циклических оксимов и азидов, например I и III, выделены амины, идентифицированные в виде ацетилпроизводных [32, 33].

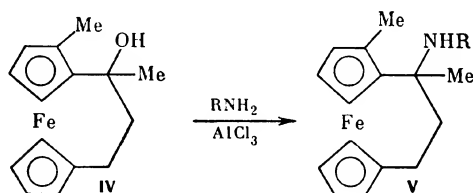


Оксимы ферроценилкетонов в присутствии TiCl_3 образуют ферроценилиминиевые соли [33a].

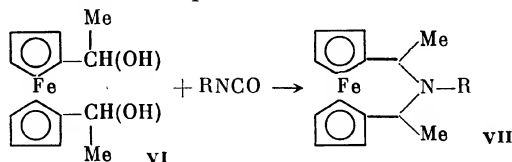


При действии щелочи из этой соли выделяется исходный ацилферроцен. Восстановители переводят иминиевую соль в соответствующий амин, а соединения с активной метиленовой компонентой конденсируются с образованием олефинов.

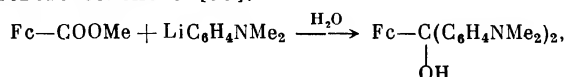
Весьма многочисленны реакции ферроценилкарбинола и его замещенных с аминами, приводящие к ферроценилалкиламинам [34]. Так, из замещенного ферроценилкарбинола IV при действии аммиака или амина в присутствии AlCl_3 образуются аминопроизводные V [34]:



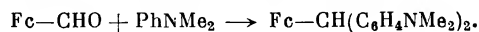
1,1'-Дизамещенный ферроценилкарбинол VI в присутствии изоцианатов дает мостиковый третичный амин VII [35]:



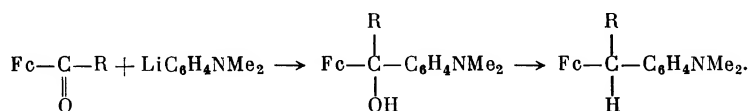
При действии литиевого производного N,N-диметиланилина на метиловый эфир ферроценкарбоновой кислоты образуется ферроценовый аналог малахитового зеленого [36]:



Соответствующее лейкооснование получено при конденсации ферроценилальдегида с N,N-диметиланилином:

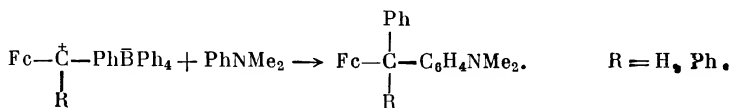


Кетоны ферроценового ряда также вступают в реакцию с литиевым производным N,N-диметиланилина, образуя соответствующие карбинолы, которые легко восстанавливаются [37]:



$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Fc}.$

Образование аминов такого типа происходит также при взаимодействии тетрафенилборатов фенил- и дифенилферроценилкарбинолов и N,N-диметиланилина [37].

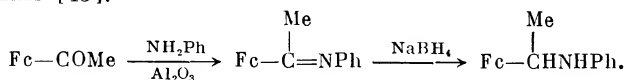


Изомерные ферроцениланилины выделены при восстановлении соответствующих нитропроизводных [3, 12], описаны их реакции конденсации с альдегидами [37a].

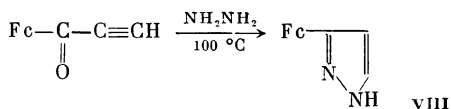
III. ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Известны оксимы [32, 33, 38, 39], азида [18, 23, 32, 40—42], изоцианаты [18, 43] и другие азотсодержащие соединения с ферроценильной группой (см. гл. 10). Синтез пирол-, пиридил-, индолил- и хинолилферроценов описан в гл. 14.

Альдегиды [44, 45] и кетоны [46—49] ферроценового ряда вступают в реакцию конденсации с аминами, образуя азометиновые соединения (см. гл. 10). При действии NaBH_4 на некоторые из этих соединений получены амины [45].

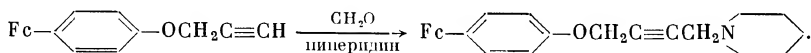


Часто конденсация карбонилсодержащих производных ферроцена с гидразином или с гидроксиламином приводит к образованию гетероциклических соединений, содержащих ферроценильную группировку (см. гл. 10). Так, при конденсации ферроценоилацетилен с гидразином или с гидроксиламином образуются ферроценилзамещенные пиразолы [50].



Соединение VIII получено также при действии гидразина на ферроценоил-производное хлористого винила [51] и на $\text{Fc}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCHO}$ [52].

Изучена конденсация пропаргиловых эфиров *n*-ферроценилфенола с формальдегидом и различными циклическими аминами [53, 54] и пропаргиловым эфиром никотиновой кислоты [55].



Получены гетероциклические производные ферроцена, содержащие в гетероцикле атомы азота [31, 43, 49, 56—62, 66—76], азот и кислород [53, 59, 61, 63], азот и серу [59, 64, 65].

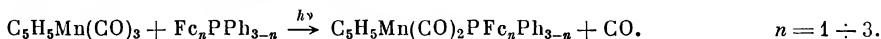
Описаны ферроценилпроизводные аминокислот [43] (см. также гл. 10, раздел III.A). Азоферроцен, азида, азометиновые и некоторые другие азотсодержащие соединения ферроценового ряда кратко описаны в данной главе в разделе II, а также в гл. 10, разделе III.B.

IV. ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Синтез ферроценильных соединений фосфора осуществлен главным образом через литиевые производные ферроцена (см. гл. 14) и действием на ферроцен галогенидных соединений фосфора (см. гл. 3, раздел I.D).

Триферроценилфосфин, Fc_3P , и ферроценил(фенил)фосфины, Fc_2PPh и FcPPh_2 , используются как лиганды в комплексах переходных металлов.

Так, получены производные цимантрена, в которых одна СО-группа заменена на ферроценилсодержащий фосфин [77].



Аналогично приготовлен комплекс хрома $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PFc}_n\text{Ph}_{3-n}$ [77].

Описаны ферроценил(фенил)фосфиновые комплексы бромидов одновалентного золота. В качестве исходного соединения при их синтезе использован AuBr_3 [78].

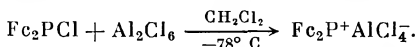


Синтез золотоорганических соединений RAuL и $[\text{R}(\text{AuL})_2]^+\text{X}^-$, где $\text{L} = \text{Fc}_3\text{P}$ или FcPPh_2 , осуществлен с помощью литий-, магний- или ртутьорганических соединений и путем обмена PPh_3 -лиганда на Fc_3P [79]. Термическая устойчивость катионных комплексов золота $[\text{Ar}(\text{AuPFc}_n\text{Ph}_{3-n})_2]^+\text{X}^-$ возрастает с накоплением ферроцепильных групп [79].

Комплексы переходных металлов (Ni , Rh) с хиральными (аминоалкил)-ферроценилфосфиновыми лигандами оказались эффективными катализаторами в реакциях асимметрического синтеза [80–82].

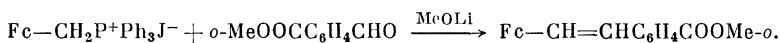
Описано превращение Fc_3P и FcPPh_2 в соответствующие фосфиноксиды и другие реакции этих фосфинов [83, 84]. Ферроценил(трифенил)фосфоний-перхлорат, $\text{FcP}^+\text{Ph}_3\text{ClO}_4^-$, получен из иодферроцена и трифенилфосфина в присутствии $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4^-$ (см. гл. 9).

Ферроценильная группа стабилизирует ион фосфония Fc_2P^+ .



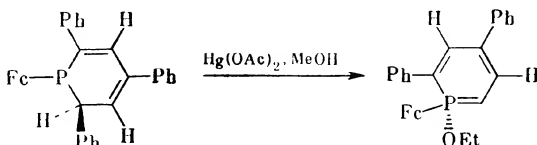
По данным спектров Мёсбауэра и ЯМР ^{31}P оба ферроцепила иона фосфония не окислены [85].

Ферроценилметил(трифенил)фосфониевая соль, $\text{FcCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{J}^-$, реагирует с *o*-карбометоксibenзальдегидом как реагент Виттига [86]:



Однако взаимодействие этой же фосфониевой соли и бензальдегида в условиях межфазного катализа приводит лишь к метилферроцену [87].

Осуществлено окислительное алкоксилирование 1-ферроценил-1,2-дигидрофосфорина [88].



Ферроценильные соединения фосфора стали довольно интенсивно изучаться лишь в последние годы. Весьма перспективно использование комплексов переходных металлов с хиральными ферроценилфосфиновыми лигандами как катализаторов в реакциях асимметрического синтеза (см. выше).

ЛИТЕРАТУРА

1. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Федорова Л. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.
- 1а. Da Re P., Stanesi E. — Experimentia, 1965, vol. 21, p. 648.
2. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 359.
- 2а. Степанова М. А., Твердохлебов В. П., Степанов Р. С. и др. — Там же, 1977, т. 13, с. 1361.
3. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головина Р. В., Шилова Л. С. — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.

- 3а. Acton E. M., Silverstein R. M. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1487.
4. Arimoto F. S., Haven A. C., Jr. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6295.
- 4а. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
5. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В. — Там же, 1961, т. 138, с. 1118.
6. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V. — Tetrahedron Letters, 1960, N 1, p. 1.
7. Несмеянов А. Н., Никитина Т. В., Перевалова Э. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 197.
8. Кнох G. R. — Proc. Chem. Soc., 1959, vol. 13, p. 56.
9. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 321.
10. Grubert H., Renhart K. L. — Tetrahedron Letters, 1959, N 12, p. 16.
11. Helling I. F., Shechter H. — Chem. Ind., 1959, S. 1157.
12. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 832.
13. Несмеянов А. Н., Романенко В. И., Сазонова В. А. — Там же, с. 357.
14. Schlögl K., Mechtler H. — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 150.
15. Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., 1963, vol. 59, 11553.
16. Furdik M., Toma S., Suchy J. — Chem. zvěst., 1963, sv. 17, s. 21.
17. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1358.
18. Schlögl K. — Naturwissenschaften, 1958, Bd. 45, S. 337.
19. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 922.
20. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — Там же, 1965, т. 161, с. 1085.
21. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — Там же, 1961, т. 137, с. 102.
22. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1205.
23. Lehner H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1970, Bd. 101, S. 895.
24. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 102.
25. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н. — Там же, 1964, т. 159, с. 1334.
26. Яценко Г. Н., Шашмурина А. А., Петров Л. А., Латош Н. И. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 2631; Алексеева И. А., Яценко Г. Н., Синицына Т. А., Петров Л. А. — Там же, 1977, т. 47, с. 1874.
27. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В., Кузнецова Н. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2120.
28. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В., Кузнецова Н. И. — Там же, с. 2124.
- 28а. Kimura, Kuroki N., Fukui S., Konishi K. — Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 297; C. A., 1966, vol. 65, 9058.
- 28б. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, vol. 25.
29. Bublitz D. E. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 23, p. 225.
- 29а. Schlögl K., Fried M., Falk H. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
30. Buell G. R., McEwen W. S., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
- 30а. Pat. 1214546 (France), 1960.
31. Popp F. D., Moynahan E. B. — J. Heterocycl. Chem., 1974, vol. 11, p. 267.
32. Allenmark S., Grundström A. — Chem. scr., 1973, vol. 4, p. 69.
33. Boichard M. M. J., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.
- 33а. Mourot D., Patin H. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 89.
34. Sok K., Chhor Y., Tainturien G., Gautheron B. — Compt. rend., 1975, vol. C280, p. 1045; Sieber S., Ugi I. — Synthesis, 1973, S. 309; Marr G., White T. M. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97; Tainturien G., Sok K., Chhor Y., Gautheron B. — Compt. rend., 1973, vol. C227, p. 1269; Allenmark S., Kalen K. — Tetrahedron Letters, 1975, N 36, p. 3175; Dizneuf P. — Compt. rend., 1969, vol. C269, p. 424; Dizneuf P., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1972, 2838; Dizneuf P., Dabard R. — Ibid., p. 2847; Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — Tetrahedron Letters, 1970, N 11, p. 1317; Dizneuf P. — Ibid., 1971, N 19, p. 1561; Dennie J. T., Bieber Th. — Ibid., 1972, N 34, p. 3535; Beckwith A. L. J., Vickerry G. G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 1818; Sok K., Chhor Y., Tainturien G., Gautheron B. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, p. 173.
35. Pat. 59785 (DDR), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78157.
36. Barker C. C., Hallas G., Thorner M. N. — J. Chem. Soc., 1965, p. 5759.
37. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, p. 2061.
- 37а. Hartmaut F. — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427; Malthete J., Billard J. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1976, vol. 34, p. 117.
38. Peet J. H., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.
39. Patin H., Mourot D. — Compt. rend., 1975, vol. C281, p. 737; C. A., 1976, vol. 84, 179331; РЖХим, 1976, 13Ж85.
40. Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E. — Chem. Ind., 1960, S. 204.
41. Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4179.

42. Pat. 1245948 (Gr. Brit.), 1971; Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидасов Б. П., Васильева Н. Ю. — ЖОХ, 1978, т. 14, с. 1320.
43. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 711272П; Gurdun G. Diss. Dokt. Naturwiss. München: Fak. Allgem. Wiss. Techn. Univ., 1974, S. 133.
44. Kenkichi Sonogashira, Nobue Hagihara — J. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 66, p. 1090.
45. Barben I. K. — J. Chem. Soc., 1961, p. 1827.
46. Roczn. chem., 1970, vol. 44.
47. Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R. — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 925; C. A., 1974, vol. 81, 25774; РЖХим, 1974, 17Ж446.
48. Jutz Ch., Wagner R.-M., Kraatz A., Lobering H.-G. — J. Liebigs Ann. Chem., 1975, S. 874; РЖХим, 1976, 8Ж286.
49. Omota Yoshimori, Kobayashi Rynichiro, Nakada Yashio, Sugiyama Naboru. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
50. Schlögl K., Mohar A. — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 861.
51. Schlögl K., Egger H. — Ibid., 1963, Bd. 94, S. 1054.
52. Schlögl K., Steyrer W. — Ibid., 1965, Bd. 96, S. 1520.
53. Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сафаров А., Иноятов Н. Ш. РИСО АН УзССР, 1970, с. 13; РЖХим, 1970, 16Ж580.
54. А. с. 295760 (СССР). 1968; Опубл. в Б. И., 1971, № 8, с. 64.
55. Махсумов А. Г., Аскарлов И. Р., Иноятов Н. Ш., Кривоженов А. Н. — Узб. хим. журн., 1973, с. 4; РЖХим, 1974, 8Ж474.
56. Connor J. A., Lloyd J. P. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
57. Хассан Хайри М., Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Шведгеймер Г. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1590; Hassan K. M. — J. Indian Chem. Soc., 1976, vol. 53, p. 1185.
58. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—12, с. 8.
59. Наметкин Н. С., Шведгеймер Г. А., Тюрин В. Д. и др. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорганической химии (Москва): Тез. докл. ВИНТИ, 1971, т. 2, с. 361; Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Шведгеймер Г. А., Хассан Х. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2645.
60. Lacan M., Rapic V. — Croat. chem. acta, 1970, knj. 42, s. 411.
61. Lacan M., Sarac-Arneri R. — Ibid., 1971, knj. 43, s. 215.
62. Lacan M., Rapic V. — Ibid., 1972, knj. 44, s. 317; РЖХим, 1973, 8Ж15.
63. Lorkowsky H. J., Pannier R., Wende A. — J. prakt. Chem., 1967, Bd. 35, S. 149.
64. Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
65. EL-Maghraby M. A., Hassan K. M. — J. Indian Chem. Soc., 1976, vol. 53, p. 1030.
66. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю. — ЖОХ, 1978, т. 14, с. 1056.
67. Furdic M., Toma S. — Chem. zvesti., 1966, sv. 20, s. 3; C. A., 1967, vol. 66 105041.
68. Schubert H., Heydenhauß D. — Ztschr. Chemie, 1964, Bd. 4, S. 459.
69. Washburne S. S., Peterson W. R., Jr. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. 427.
70. Каленников Е. А. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 628.
71. Красников В. В., Андрейчиков Ю. П., Холодова Н. В., Дорофеев Г. Н. — ЖОХ, 1977, т. 13, с. 1566.
72. Дорофеев Г. Н., Красников В. В., Пыщев А. И. — Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 599.
73. Katada T., Nishida M., Kato S., Mizuta M. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 189.
74. Oda N., Osaki T., Nagai S. — Chem. and Pharm. Bull., 1978, vol. 26, p. 359; РЖХим, 1978, 19Ж441.
75. Mauser R., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
76. Tirouflet J., Gautheron B., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96.
77. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. П., Вильчевская В. Д., Баранецкая Н. К. — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 111.
78. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2166.
79. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. — Там же, 1978, с. 1919.
80. Hayashi T., Mise T., Mitachi S. et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 1133; Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1974, p. 4405.
81. Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3718.
82. Hayashi T., Mise T., Fukushima M. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1138; РЖХим, 1981, 13Ж349.
83. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 706.
84. Allen D. W. — Ztschr. Naturforsch., 1980, Bd. B35, S. 981.
85. Baxter S. D., Collins R. L., Cowley A. N., Sena S. F. — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 714.
86. Benedikt M., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1978, Bd. 109, S. 805.
87. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 121.
88. Märkl G., Martin C., Weber W. — Tetrahedron Letters, 1981, p. 1207.

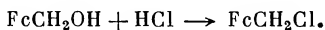
ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Для химии ферроцена характерно несколько ярких особенностей: многообразие реакций замещения водорода, реакция цианирования солей ферроцена, не имеющая аналогий в органической химии, и высокая активность ферроценилметильных соединений при нуклеофильном замещении в α -положение к ферроценильной группе. Здесь мы остановимся на рассмотрении последней особенности, связанной со стабильностью ферроценилметильного катиона. Строение ферроценилметильного катиона и его аналогов исследуется уже более 15 лет, но основная проблема о роли атома железа в стабилизации катиона не выяснена. В данной главе описаны методы получения и наиболее важные реакции ферроценилметильных соединений типа FcCH_2X и изложены работы по изучению реакционной способности и структуры ферроценилметильных катионов FcC^+R_2 и дикатионов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{R}_2)_2$. Здесь же кратко описаны β -ферроценилметильные катионы, α -ферроценилметильные анионы и ферроценилкарбены.

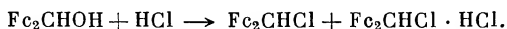
I. α -ГАЛОГЕНАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА

Соединения α -ферроценилметильного ряда проявляют исключительно высокую реакционную способность при нуклеофильном разрыве связи C—X в $\text{FcCRR}'\text{—X}$. По этой причине выделение ферроценилметилгалогенидов в чистом виде очень затруднено. Первоначальные попытки их получения (действие на ферроценилметанол тионилхлорида, хлористого водорода или трехбромистого фосфора [1]) приводили к продуктам полимерного характера. Позднее было показано [2], что хлорметилферроцен образуется при действии PCl_3 на раствор ферроценилкарбинола в бензоле при комнатной температуре, однако он используется без выделения, так как быстро превращается в продукты поликонденсации. Наряду с хлоридом образуются значительные количества *бис*-ферроценилметилового эфира, который является единственным продуктом при реакции ферроценилкарбинола с PBr_3 . В чистом виде хлорметилферроцен был получен в 1966 г. при действии сухого хлористого водорода на холодный эфирный раствор ферроценилкарбинола, содержащий хлористый кальций [3]:



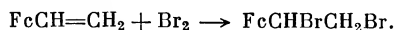
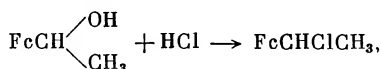
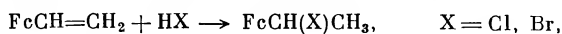
1,1'-*бис*-(Хлорметил)ферроцен получен при взаимодействии 1,1'-*бис*-(оксиметил)ферроцена и PCl_3 в ацетоне в присутствии пиридина при 0°C , однако вследствие его низкой стабильности использовался в реакциях без выделения [3а].

При действии сухого HCl в эфире на диферроценилкарбинол образуется смесь диферроценилхлорметана и его гидрохлорида [4]:

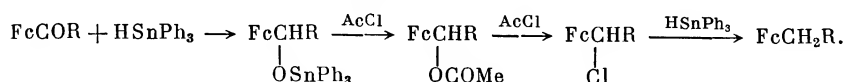


При пропускании сухих галогенводородов через раствор винилферроцена в пентане (или α -оксиэтилферроцена в эфире в присутствии активной окиси алюминия) при -78°C были выделены α -хлор- и α -бромэтилферро-

цены [5], а при добавлении брома к винилферроцену в пентане при -78°C образуется α, β -дибромэтилферроцен [5]:

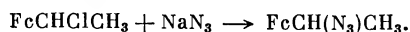


Показано, что восстановление кетонов ферроценового ряда трифенил-станным в присутствии хлористого ацетила протекает через промежуточное образование α -хлорэтилферроцена [6, 7]:

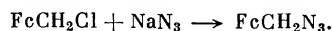


α -Галогенметилферроцены представляют собой твердые вещества, кристаллизующиеся из безводного эфира или пентана при пониженных температурах. α, β -Дибромэтилферроцен устойчив при -78°C , α -хлорэтилферроцен устойчив в течение нескольких дней при хранении в вакууме при -15°C ; при комнатной температуре на воздухе оба соединения постепенно разлагаются, очень легко гидролизуются.

Обработкой α -хлорэтилферроцена азидом натрия при -78°C получен соответствующий азид [5]:



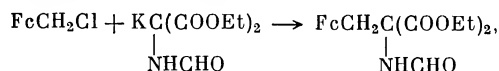
Хлорметилферроцен дает соответствующий азид только при нагревании в бензоле [7a].



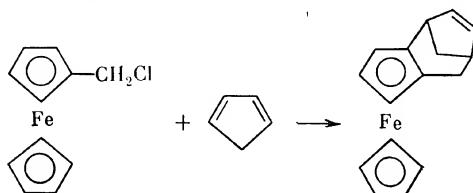
Добавление раствора α, β -дибромэтилферроцена к амиду калия в жидком аммиаке приводит к ферроценилацетилену [5]:



Хлорметилферроцен легко реагирует с органическими соединениями щелочных металлов [2, 8]:

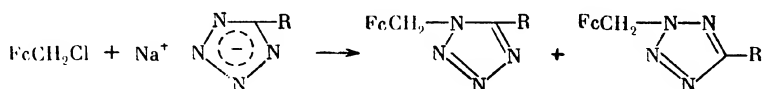


При действии циклопентадиена в хлористом метиле хлорметилферроцен вступает в реакцию 1,4-циклоприсоединения; при этом происходит гетеролиз связи углерод—хлор и промежуточно образуется ферроценил-метильный катион [9, 10] (подробнее см. раздел V.B.г. настоящей главы):

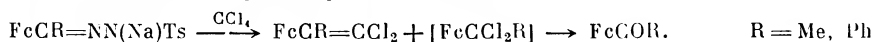
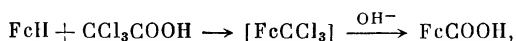


Изучена скорость этанолиза хлорметил- [3] и α -хлорэтилферроценов [11]. Хлорметил- и 1,1'-бис-(хлорметил)ферроцены реагируют с натриевыми солями тетразолов и 1,2,4-триазолов с образованием продуктов N-алки-

лирования; замещение протекает в положения 1 и 2 гетероциклов [3а 11а]:



Предполагается, что трихлорметилферроцен образуется в качестве промежуточного продукта при взаимодействии ферроцена с трихлоруксусной кислотой в нитробензоле в присутствии хлорной меди и пиридина [12] а производные α, α -дихлорметилферроцена получают при термическом разложении натриевых солей тозилгидразонов ацилферроценов [13]:

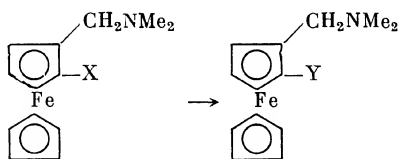


α -Галогеналкилферроцены не нашли широкого применения в синтезе α -ферроценилалкильных производных из-за их малой доступности и низкой стабильности. Ключевым соединением при синтезе ферроценилметильных соединений FcCH_2X является N, N -диметиламинометилферроцен, $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$

II. N, N -ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕН. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

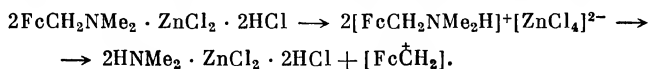
Очень удобным методом введения ферроценилметильной группы в органические соединения являются синтезы с помощью солей ферроценилметил-аммония.

Диметиламинометилирование ферроцена и его производных описано выше (см. гл. 3, раздел IV). При металлизации N, N -диметиламинометилферроцена, $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$, бутиллитием замещение происходит в положение 2 циклопентадиенильного кольца, что позволило получить целую серию 1,2-дизамещенных ферроценов (см. гл. 14, раздел II). Производные ферроцена, имеющие кроме CH_2NMe_2 -группы другие заместители, легко вступают в различные реакции, не затрагивающие эту группу. Превращения такого рода, позволившие получить серию 1,2-дизамещенных ферроценов согласно следующей схеме, приведены в табл. 1:



Наиболее характерными превращениями аминогруппы в N, N -диметиламинометилферроцене являются реакции конденсации и образование чет-вертичных аммонийных солей.

При нагревании в присутствии хлористого цинка и соляной кислоты N, N -диметиламинометилферроцен вступает в реакцию гомоконденсации [38—40] или соконденсации с ферроценом [41] с образованием ферроценилметильных полимеров $[\text{---FcCH}_2\text{---}]_n$. На первой стадии процесса образуется соль состава $2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, которая была выделена [40]. Затем эта соль превращается в ферроценилметильный катион.



**Таблица 1. 1,2-Дизамещенные ферроцены, полученные из производных
N,N-диметиламинометилферроцена**

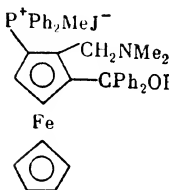
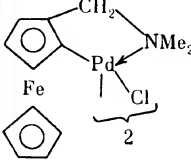
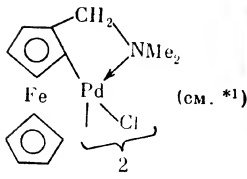
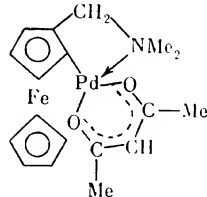
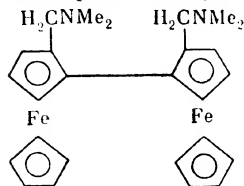
Заместитель X в исходном соединении	Реагент	Заместитель Y в продукте реакции	Выход, %	Лите- ратура
-CH=CH ₂	H ₂ , Pd/C	-Et	78	[14]
-CH=CHMe	H ₂ , Pd/C	-Pr-n	Количес- твенный	[15]
-Cu	PhJ	-Ph	73	[16]
-Ag	PhJ	-Ph	77	[16a]
-Cu	p-JC ₆ H ₄ Me	-C ₆ H ₄ Me-p	63	[17]
-Cu	α-Иоднафталин	-α-Нафтил	76	[16]
-Cu	β-Иоднафталин	-β-Нафтил	74	[17]
-Cu	FeJ	-Fc	57	[17]
-Ag	FeJ + CuJ	-Fc	50	[17a]
-Ag	CuC ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	-C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	37	[17a]
-Ag	AgC ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	-C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	16	[17a]
-C(Fc)(Me)OH	H ₃ PO ₄	-C(Fc)=CH ₂	86	[18]
-B(OH) ₂	Cu(OCOMe) ₂	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ NMe ₂) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ NMe ₂) (см. *) центросимметричный изо- мер * ²	54 27 —	[19] [20] [21]
		несимметричный изомер * ²	41 21 —	[19] [20] [21]
-Cu	BrC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Et	-C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Et	27	[22]
-Cu	ClC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ J	-C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Cl	38	[22]
-AnPPh ₃	Br ₂	-Br	96 (см. * ³)	[23]
-B(OH) ₂	CuBr ₂	-Br	— 95 84	[24] [25] [26]
-B(OH) ₂	CuCl ₂	-Cl	96 83 48	[26] [27] [25]
-HgCl	J ₂	-J	40—47	[26, 28]
-Ag	J ₂	-J	—	[16a]
-Br	Cu(OCOMe) ₂	-OCOMe	—	[24]
-CH ₂ OH	MeOH + MeCOOH	-CH ₂ OMe	44	[29]
-COMe	KBH ₄	-CHMeOH	—	[30]
-COMe	EtMgX	-CMeEtOH	—	[30]
-COEt	MeMgX	-CMeEtOH	—	[30]
-COEt	PhMgX	-CEtPhOH	—	[30]
-COPh	EtMgX	-CEtPhOH	—	[30]
-COPh	KBH ₄	-CHPhOH	—	[31]
	LiAlH ₄	-CHPhOH	—	[32]
 (см. * ⁴)	NaOH	-CPh ₂ OH	85	[33]
-CH ₂ OMe	1) Li, THF; 2) Ph ₂ CO,	-CH ₂ CPh ₂ OH	26	[29]
-CH ₂ OH	MnO ₂	-CHO	64	[29]

Таблица 1 (окончание)

Заместитель X в исходном соединении	Реагент	Заместитель Y в продукте реакции	Выход, %	Лите- ратура
—CHPhOH —CHO —CH=NOH —CH ₂ OH —CHO —B(OH) ₂	NaCH(COOEt) ₂ NH ₂ OH, HCl/H ₂ O C ₆ H ₁₁ N=C=NC ₆ H ₁₁ (Me ₂ N) ₂ CH ₂ PhCH ₂ SH HgCl ₂	—CHPhCH(COOEt) ₂ —CH=NOH —CN —CH ₂ NMe ₂ —CH ₂ (SCH ₂ Ph) ₂ —HgCl	60 — 49 60 — 64	[34] [29] [29] [35] [36] [28]
—HgCl	(DBA) _n Pd		56,5	[37]
	Na(acac)		—	[37a]
	CO в MeOH	—COOMe	70	[37б]
	CH ₂ =CHCOMe + Me ₃ N	—CH=CHCOMe	80	[37б]
	CH ₂ =CHCOMe + Et ₃ N	—CH=CHCOMe	27	[37в]
	CH ₂ =CHPh + Et ₃ N	—CH=CHPh	33	[37в]
	CH ₂ =CHCOOEt + Et ₃ N	—CH=CHCOOEt	55	[37в]
	CH ₂ =C(Me)COOMe + Et ₃ N	—CH=C(Me)COOMe	28	[37в]
	CH ₂ =CHCN + Et ₃ N	—CH=CHCN	30	[37в]
	CH ₂ =CHCOPh + Et ₃ N	—CH=CHCOPh	59	[37в]
—CH=CHCOMe	Et ₃ SiH в CF ₃ COOH	—Bu	—	[37б]

Примечание. Реакции литийорганических соединений (X = Li) приведены в гл. 14, табл. 2.

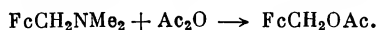
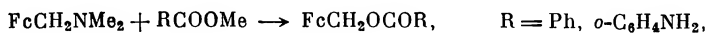
*1 Аномальные продукты реакции приведены полностью. *2 В работах [19] и [20] оба изомера разделены хроматографически на Al₂O₃. В работе [21] синтез обоих изомеров осуществлен из оптически активной аминокислоты. *3 Одновременно с выходом 32% образуется продукт дивалливания



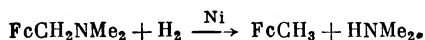
*4 Исходное соединение получено из  и чистого метила.

Катион далее вступает в реакцию электрофильного замещения водорода в N,N-диметиламинометилферроцене или в ферроцене.

При нагревании N,N-диметиламинометилферроцена с метиловыми эфирами бензойной и антралиновой кислот или с уксусным ангидридом получают сложные эфиры ферроцендиметилкарбинола [42]:



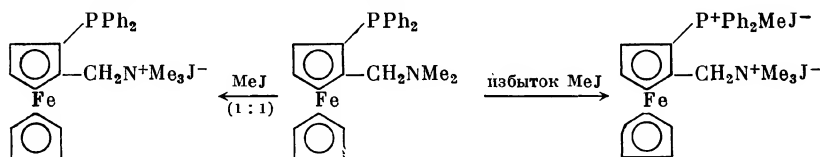
Гидрирование N,N-диметиламинометилферроцена над Ni Ренея в метаноле (160°C , 67 атм H_2) приводит к метилферроцену (выход 93%) [43].



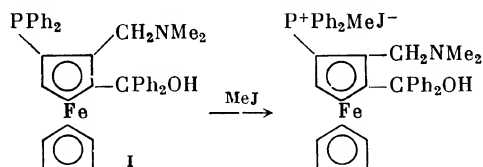
При окислении N,N-диметиламинометилферроцена 18%-ной H_2O_2 с количественным выходом образуется N-окись N,N-диметиламинометилферроцена, которая бурно разлагается при нагревании выше 110°C [43a].

Галогенуглеводороды легко реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом с образованием четвертичных солей аммония с высокими, часто количественными выходами. Полученные таким путем соли приведены в табл. 2. Иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена был синтезирован также из ферроцениальдегида гидрированием последнего над никелем при 165 атм в метаноле в присутствии диметиламина с последующей обработкой иодистым метилом (выход 76%) [57].

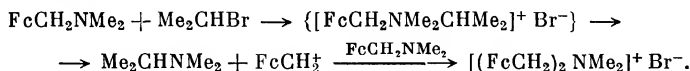
При действии иодистого метила на производные ферроцена, содержащие в качестве заместителей одновременно третичные амины и фосфины, реакция протекает в зависимости от условий по двум реакционным путям — по атому фосфора и по атому азота [33]:



Стерически затрудненный аминоксфин I образует при этом только моноиодметилат по атому фосфора [33].



Бромистый изопропил реагирует с N,N-диметиламинометилферроценом anomalно [46], образуя бромистый диметил-бис-(ферроценилметил)аммоний. Вероятно, первоначально образуется соль с изопропильным радикалом, которая обладает напряженной структурой вследствие стерического влияния изопропильной группы и гетеролитически распадается в момент образования. Ферроценилметильный радикал алкилирует N,N-диметиламинометилферроцен.



Эта же соль была получена по реакции Брауна при взаимодействии $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$ с бромцианом [50].

Не удастся получить четвертичные соли из N-фениламинометилферроцена [58]: метилирование его иодистым метилом в ацетонитриле приводит к смеси N-метил-N-ферроценилметиланилина и N,N-бис-(ферроценилметил)-анилина:



Таблица 2. Соли N,N-диметиламинометилферроцена
 $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 + \text{XY} \rightarrow [\text{FcCH}_2\text{NMe}_2\text{X}]^+\text{Y}^-$

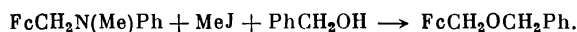
Реагент	Полученное соединение	Выход, %	Лите- ратура
MeJ	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3]\text{J}^-$ $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3]^+$ (см.* ¹)	95 Количес- твенный	[44, 45] [46]
EtJ	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3]\text{ClO}_4^-$ (см.* ²) $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Et}]\text{J}^-$ $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Et}]$ (см.* ¹)	— 96 Количес- твенный	[47, 48] [46] [46]
EtBr	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Et}]\text{Br}^-$	95	[49]
n-PrBr	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Pr}-n]\text{Br}^-$	Количес- твенный	[46]
n-BuJ	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Pr}]\text{J}^-$ (см.* ²) $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{Bu}-n]\text{J}^-$	88 92	[46] [46]
n-C ₉ H ₁₉ J	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{C}_9\text{H}_{19}-n)]\text{J}^-$	94	[46]
n-C ₉ H ₁₉ Br	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{C}_9\text{H}_{19}-n)]\text{Br}^-$	78	[46]
CH ₂ =CHCH ₂ Br	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{Br}^-$	Количес- твенный	[46]
	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{J}^-$ (см.* ²) $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (см.* ¹)	89 Количес- твенный	[46] [46]
PhCH ₂ Cl	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{Cl}^-$ $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{J}^-$ (см.* ²)	» »	[46] [46]
ClCH ₂ COOEt	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{COOEt})]\text{Cl}^-$	84	[46]
PhCOCH ₂ Br	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{COPh})]\text{Br}^-$	82	[46]
i-PrBr	$[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{Br}^-$	83	[46]
BrCN	$[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{Br}^-$	96	[50]
ClCH ₂ CH ₂ Cl	$[\text{FcCH}_2\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]^+\text{Cl}^-$ $[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{J}^-$	— Количес- твенный	[50a] [50]
MeJ	$[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]$ (см.* ¹) $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Et}_2\text{Me}]\text{J}^-$ (см.* ³)	94 —	[50] [51]
K ₂ PdCl ₄ , диоксан	$[(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Pd}]\text{Cl}_2$	82	[52]
K ₂ PdCl ₄ , H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$	92	[52]
Na ₂ PtCl ₄ , H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]_2[\text{PtCl}_4]^{2-}$	72	[52]
Na ₂ Pd(CN) ₄ , H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	78	[52]
Na ₂ Pt(CN) ₄ , H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	88	[52]
CoBr ₂ , EtOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{Br}^-$	—	[53]
CoJ ₂ , EtOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{J}^-$	—	[53]
Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O, EtOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2](\text{ClO}_4)^-$	—	[53]
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, EtOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2](\text{NO}_3)^-$	—	[53]
CoSO ₄ · 6H ₂ O, EtOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2](\text{HSO}_4)^-$	—	[53]
CoCl ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$	—	[53]
CoBr ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{CoBr}_2$	—	[53]
CoJ ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{CoJ}_2$	—	[53]
Co(NCS) ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{Co}(\text{NCS})_2$	—	[53]
NiCl ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{NiCl}_2$	—	[53]
NiBr ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{NiBr}_2$	—	[53]
NiJ ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{NiJ}_2$	—	[53]
Ni(NCS) ₂ , CH ₂ Cl ₂	$2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{Ni}(\text{NCS})_2$	—	[53]
ZnCl ₂ , HCl	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{ZnCl}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,3	[40]
HCl, MeOH	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{Cl}^-$	80,5	[40]
HCl, CH ₂ Cl ₂	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{Cl}^-$	—	[40]
MCl ₂ (M = Co, Cu), H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{Cl}^-$	90—95	[54]
HCl, H ₂ O	$[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2]\text{Cl}^-$	—	[55]

Таблица 2 (окончание)

Реагент	Полученное соединение	Выход, %	Литература
HNO ₃ , CH ₂ Cl ₂	[FcCH ₂ N ⁺ HMe ₂](NO ₃) ⁻	90—95	[54]
M(NO ₃) ₂ (M = Co, Cu), H ₂ O	[FcCH ₂ N ⁺ HMe ₂](NO ₃) ⁻	—	[54]
CuJ, C ₆ H ₆	FcCH ₂ NMe ₂ · CuJ	75	[16]
TiCl ₄ , CH ₂ Cl ₂	FcCH ₂ NMe ₂ · TiCl ₄	—	[56]
TiBr ₄ , CH ₂ Cl ₂	FcCH ₂ NMe ₂ · TiBr ₄	—	[56]
SnCl ₄ , CH ₂ Cl ₂	FcCH ₂ NMe ₂ · SnCl ₄	—	[56]
ZrCl ₄ , CH ₂ Cl ₂	FcCH ₂ NMe ₂ · ZrCl ₄	—	[56]
p-MeC ₆ H ₄ SO ₂ Cl	[FcCH ₂ NMe ₂ SO ₂ C ₆ H ₄ Me-p] ⁺ Cl ⁻	80	[56a]

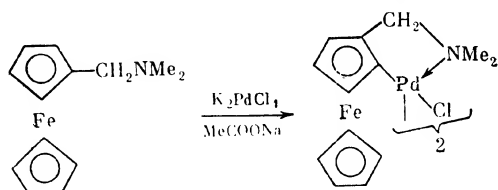
*¹ Соединение выделено в виде пикрата, полученного обменной реакцией аниона в четвертичной соли. ** Соль получена обменной реакцией аниона в четвертичной соли. *** Соль получена из FcCH₂NEt₂ и MeJ.

Соответственно при взаимодействии N-метил-N-фениламинометилферроцена с иодистым метилом в бензиловом спирте выделяют только бензилферроценилметилвый эфир [58]:

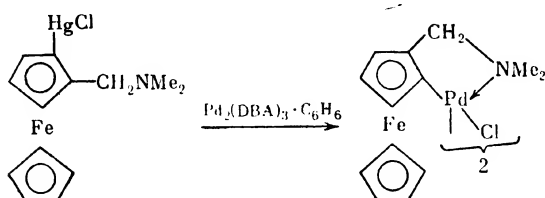


Образование именно таких соединений можно объяснить, если допустить, что аммониевые соли сразу распадаются с отщеплением ферроценилалкильных катионов [58].

Галогеноводороды, кислоты и соли металлов также реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом. Полученные при этом солеобразные комплексные соединения приведены в табл. 2. Направление взаимодействия с K₂PdCl₄ зависит от условий реакции: в водных растворах и в диоксане образуются обычные комплексные соли [52] (см. табл. 2), а в метаноле в присутствии ацетата натрия происходит орто-металлирование по циклопентадиенильному кольцу с образованием хелатного комплекса, имеющего координационную связь между атомами азота и палладия [59]:

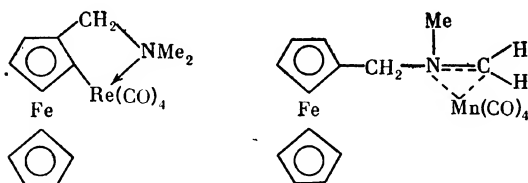


Это же соединение образуется при взаимодействии соответствующего рутутьорганического производного ферроцена с комплексом нуль-валентного палладия с дибензилиденацетоном (DBA) [37]:

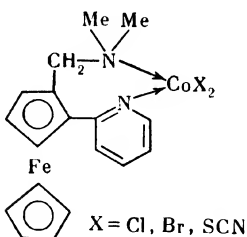


Метилпентакарбонилы марганца и рения реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом различным образом: при кипячении с комплексом

рения $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ протекает металлизирование в орто-положение циклопентадиенильного кольца, а комплекс марганца $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ металлизует одну из метильных групп, связанных с азотом; одновременно в обоих случаях происходит замещение одной CO-группы на аминную. В результате были получены следующие соединения [60]:



Хелатные комплексы, содержащие 7-членный цикл, получены при взаимодействии солей Co^{2+} с 1-(N,N-диметиламинометил)-2-(α -пиридил)ферроценом [61]:



1-(N,N-Диметиламинометил)-2-диферроценилфосфиноферроцен (L) проявляет комплексобразующие свойства в реакции с карбонилами металлов и с бораном [62]. При этом карбонилы металлов VI группы и железа образуют с этим лигандом комплексы типа $\text{LM}(\text{CO})_4$, в которых L является бидентатным лигандом для $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ и монодентатным лигандом, координированным по атому фосфора, для $\text{M} = \text{Fe}$. Карбонил кобальта образует катионный комплекс $[\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+$, в котором лиганд L координирует кобальт атомом фосфора. При реакции диборана B_2H_6 с L в хлористом метиле получен аддукт $\text{L} \cdot 2\text{BH}_3$.

Четвертичные соли N,N-диметиламинометилферроцена легко растворяются с выделением тепла в эфирных растворах магнийорганических соединений и эфира безводного бромистого магния; это связано с образованием комплексов [63]. Структура комплексов не устанавливалась.

При фотолизе солей триалкилферроценилметиламмония образуются триалкиламмонийциклопентадиенилиды — кристаллические вещества, быстро оседающие на воздухе [64].

Соли N,N-диметиламинометилферроцена нашли очень широкое применение в качестве реагентов для введения ферроценилметильной группы. Полученные на их основе моно- и полизамещенные производные ферроцена различных классов представлены в табл. 3—5. Замена триалкиламиногруппы протекает в очень мягких условиях и гораздо легче, чем в бензольном ряду, как показано в работах А. Н. Несмеянова и соотр. [64а].

Аналогичные реакции характерны и для других солей N,N-диметиламинометилферроцена. Например, при действии спиртовых растворов щелочей на $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p]^+\text{Cl}^-$ легко образуются простые эфир FcCH_2OR [56а]. Реакция описана как для монокислотных спиртов, так и для двухатомных; в последнем случае с высокими выходами получены эфир гликолей.

При проведении ферроценилметилирования солями N,N-диметиламинометилферроцена не требуется предварительное выделение самих солей —

Таблица 3. Производные ферроцена FcCH₂R, полученные из иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена FcCH₂N⁺Me₃I⁻

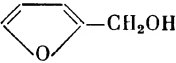
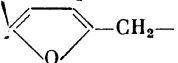
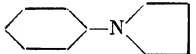
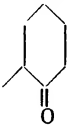
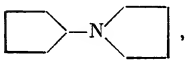
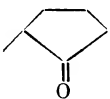
Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
Na/Hg в H ₂ O	—H	90	[66]
	—H	94 *2	[67]
Na в NH ₃	—H	85 *3	[68]
Na/Hg в D ₂ O	—D	80	[69]
MeMgJ	—Me (см.*4)	59	[70]
EtMgBr	—Et	63	[70]
CH ₂ =CHMgBr	—CH=CH ₂	34	[70]
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	—CH ₂ CH=CH ₂	53 *3	[70]
PhC≡CLi	—C≡CPh (см.*5)	43	[71]
PhMgBr	—Ph	27	[70]
PhCH ₂ MgCl	—CH ₂ Ph	60	[70]
α-C ₁₀ H ₇ MgBr	—α-C ₁₀ H ₇ (см.*4)	51	[70]
CpNa	—Cp	65	[72]
	—Cp	41	[73]
CpNa + FeCl ₂	Fe(C ₅ H ₄ CH ₂ Fc) ₂	12	[73]
NaOH	—OH	90—94	[45, 74, 75]
	—OH	90 *2	[76]
(CH ₂) ₆ N ₄ , MeCOOH	FcCHO	37	[77]
	FcCHO	—	[78]
NaOH, MeOH	—OMe	83	[48]
NaOH, MeOH	—OMe (см.*6)	78	[46]
NaOH, EtOH	—OEt	63 *2	[49]
MeCOOEt	—OEt	42	[42]
n-BuOCOMe	—OBu-n	35	[42]
NaOH, t-BuOH	—OBu-t	9 *2	[49]
NaOH, CH ₂ =CHCH ₂ OH	—OCH ₂ CH=CH ₂	60	[49]
n-C ₉ H ₁₉ OH	—OC ₉ H ₁₉ -n (см.*4)	28	[49]
n-C ₁₀ H ₂₁ OH	—OC ₁₀ H ₂₁ -n (см.*4)	30	[49]
PhONa	—OPh	80	[51]
PhONa	—OPh (см.*6)	72	[46]
NaOH, PhCH ₂ OH	—OCH ₂ Ph	80	[49]
PhCH ₂ OH	—OCH ₂ Ph	55	[49]
NaOH, 		58	[49]
β-C ₁₀ H ₇ ONa	—OC ₁₀ H ₇ -β	40	[51]
PhN=NC ₆ H ₄ ONa-p	—OC ₆ H ₄ N=NPh	80	[51]
MeCOONa, 110°—150 °C	—OCOMe (см.*4)	39	[42]
MeCOOH, 95 °C	—OCOMe	25	[42]
 , MeCN		88	[79]
 , MeCN		54	[79]
1) NaCH(COOEt) ₂ , 2) NaOH, EtONa	—CH(COOH) ₂	67	[1]
1) NaCMe(COOEt) ₂ , 2) Na ₂ CO ₃	—CMe(COOEt) ₂	18	[80]
	—CMe(COOEt) ₂	—	[81]

Таблица 3 (продолжение)

Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
NaCt(COOEt) ₂	—Ct(COOEt) ₂	—	[82]
NaCBu(COOEt) ₂	—CBu(COOEt) ₂	—	[82]
NaC(CH ₂ Ph)(COOEt) ₂	—C(CH ₂ Ph)(COOEt) ₂	—	[82]
1) NaCPh(COOEt) ₂ , 2) Na ₂ CO ₃	—CPh(COOEt) ₂	—	[81]
(MeCO) ₂ CH ₂ , Na в DMFA	—CH(COMe) ₂	70	[83]
или EtONa в толуоле	—CH(COMe) ₂	—	[84]
MeCOCH ₂ COOEt, EtONa в EtOH	—CH $\begin{matrix} \text{COMe} \\ \text{COOEt} \end{matrix}$	85	[85]
FeCOCH ₂ COOEt, Na	—CH $\begin{matrix} \text{COOEt} \\ \text{COOEt} \end{matrix}$	—	[84]
EtOCCCOOEt, Na в DMFA или EtONa в толуоле	—CH $\begin{matrix} \text{COOEt} \\ \text{COFе} \end{matrix}$	24	[86]
KCN	COOEt —C—COCOEt CH ₂ Fc	27 —	[83] [84]
NaN ₃	—CN	—	[87] *7
Na/Hg в H ₂ O	—CN	90—95	[88—90]
RMgX, CoX ₂	—CN (см.*6)	Количес- твенный	[46]
(Me ₃ N) ₂ CH ₂ , CH ₃ COOH, H ₃ PO ₄	—CN	48	[80]
KNH ₂ , NaNH ₂ в NH ₃	—N ₃	62 *8	[91]
PhNH ₂ , 100 °C	—NMe ₂ (см.*6)	64	[66]
избыток PhNH ₂ , 186 °C	—NMe ₂ (см.*6)	70	[63]
избыток PhNMe ₂ , 135 °C	—NMe ₂	95	[35, 92, 93]
PhNMe, Et ₃ N	—CH ₂ NMe ₂	—	[87, 89]
PhNMe, 140 °C	—CH ₂ NMe ₂	60 *7	[44]
PhNHCOMe, DMFA, 157 °C	—NHPh	75	[42]
p-NH ₂ C ₆ H ₄ OMe	—NHPh	—	[94]
p-NH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	—C ₆ H ₄ NH ₂ (смесь орто- и пара- изомеров)	82	[95]
p-NH ₂ C ₆ H ₄ Cl	—C ₆ H ₄ NMe ₂ (смесь орто- и пара- изомеров)	81	[95]
NH ₂ COPh	—N(Me)Ph	70	[95]
n-BuLi	—C ₆ H ₄ NHMe (смесь орто- и пара- изомеров)	86	[95]
PhCH ₂ MgCl	—N(COMe)Ph, —C ₆ H ₄ NH(COMe) (смесь орто- и пара-изомеров)	44	[95]
KNH ₂ /NH ₃	—NHC ₆ H ₄ OMe-p	76	[96]
PhCH ₂ CN, Na в DMFA или EtONa в толуоле	—NHC ₆ H ₄ NO ₂ -p	89	[96]
Ph ₂ CHCN, Na в DMFA или EtONa в толуоле	—NHC ₆ H ₄ Cl-p	—	[97]
	—NHCOPh	91	[96]
	—CH(Ph)NMe ₂ (см.*6)	72	[96]
	—CH(Ph)NMe ₂ (см.*6)	21	[96]
	—CH(Ph)NMe ₂ (см.*6)	50	[96]
	—CH(Ph)CN	35	[83]
	—	—	[84]
	—C(Ph) ₂ CN	76	[83]
	—	—	[84]

Таблица 3 (продолжение)

































Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{Na}-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{NHCOMe} \\ \\ \text{NHCHO} \\ \\ \text{Na}-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{COOEt} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{NHCOMe} \\ \\ \text{NHCHO} \\ \\ -\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{COOEt} \end{array}$	63	[1]
CNCH ₂ COOEt + EtONa	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{Fc} \\ \\ \text{COOEt} \end{array}$	73	[80]
 NH		60	[85]
 NH		—	[84]
 NH		32	[98]
 NH		58, 7	[99]
 NH		—	[79]
 NH		—	[79]
 NH		—	[79]
 NH		94	[42]
 NH		83	[98]
 Me	 Me	96	[100]
 Me	 Me	70	[101]
 Me	 Me	95	[42]
 Me	 Me	97	[42]
 Me	 Me	78	[102]
 Me	 Me	73	[102]
 Me	 Me	65	[102]

Таблица 3 (окончание)

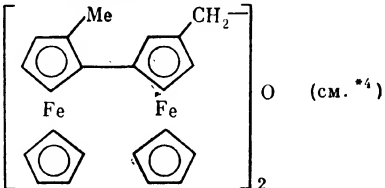
Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
NaNO ₂ , MeCN	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{Fc} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Me}-\text{C} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	40	[103]
NaNO ₂ , EtCN	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{Fc} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Et}-\text{C} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	5	[103]
NaSH, N ₂	—SH (см.*6)	90	[104]
NaSH, O ₂	—S—SCH ₂ Fc	33	[42]
Na ₂ S	—SCH ₂ Fc	54	[42]
PhSH, KOH, H ₂ O	—SPh	85,6	[105]
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH, KOH, H ₂ O	—SC ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	80	[105]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ SH, KOH, H ₂ O	—SC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	83	[105]
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ SH, KOH, H ₂ O	—SC ₆ H ₄ Br- <i>p</i>	79,5	[105]
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SH, KOH, H ₂ O	—SC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	82,3	[105]
<i>p</i> -MeCONHC ₆ H ₄ SH, KOH, H ₂ O	—SC ₆ H ₄ NHCOMe- <i>p</i>	77,7	[105]
PhCH ₂ SH, KOH, H ₂ O	—SCH ₂ Ph	62,5	[105]
<i>o</i> -MeOOCCH ₂ SH, EtONa	—SC ₆ H ₄ COOMe- <i>o</i>	87,4	[105a]
<i>o</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ SH, EtONa	—SC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>o</i>	65	[105a]
NH ₂ CH ₂ CH ₂ SH, EtONa	—SCH ₂ CH ₂ NH ₂	47,5	[105a]
MeOOCCH ₂ SH, EtONa	—SCH ₂ COOMe	82,2	[105a]
EtOOCCH ₂ CH ₂ SH, EtONa	—SCH ₂ CH ₂ COOEt	87,6	[105a]
Na ₂ SO ₃	—SO ₃ Na	77	[51]
PhSO ₂ Na	—SO ₂ Ph	65,5	[105]
	—SO ₂ Ph	90	[106]
<i>p</i> -MeCOC ₆ H ₄ SO ₂ Na	—SO ₂ C ₆ H ₄ NHCOMe- <i>p</i>	81,6	[105]
FcSO ₂ Na	—SO ₂ CH ₂ Fc	92	[65]
KSCN	—SCN	46	[51, 107]
PPh ₃	—P ⁺ Ph ₃	97	[71]
Ph ₂ P ⁺ H	—PPh ₂ ; —(FcCH ₂)P ⁺ Ph ₂ J [−]	79; 23	[108]
FcCH ₂ PPh ₂	—(FcCH ₂)P ⁺ Ph ₂ J [−]	66 *9	[108]
PhPH ₂	—(FcCH ₂) ₂ P ⁺ PhJ [−] ; —PHPh;	69 *2; 12;	[108]
	—(FcCH ₂) ₂ PPh	12	
Ph ₂ P(O)H	—P(O)Ph ₂	27 *2	[108]
P(OEt) ₃	—P(O)(OEt) ₂	—	[109]
(MeO) ₂ P(=S)—SNa	—S—P(=S)(OMe)O [−] N ⁺ Me ₄	77,1	[109a]

*1 Иногда продукт реакции приводится полностью. *2 В виде примеси образуется (FcCH₂)₂O.
 *3 В виде примеси образуется FcCH₂CH₂Fc. *4 Соединение получено из FcCH₂N⁺Me₂EtBr[−]. *5 В присутствии избытка реагента образуются FcCH₂CH₂NMe₂ (62%) и FcCH₂Ph (2%). *6 Соединение получено из FcCH₂N⁺Me₂(CH₂Ph)Cl[−]. *7 В работе [44] структура полученного вещества установлена неверно. *8 Одновременно образуются FcCHO и FcCH₂OH. *9 Одновременно образуется FcCH₂OH (23%).

Таблица 4. Дизамещенные ферроцены, полученные из производных подметилата N,N-диметиламинометилферроцена

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, X(R)C ₁₀ H ₈ Fe		Выход, %	Литература
		X	R		
2-D	Na/NH ₃	1-Me	2-D	81	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-D	84	[69]
2-Me	Na/NH ₃	1-Me	2-Me	78	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-Me	70—90	[43, 69]
3-Me	Na/Ng	1-Me	3-Me	70—90 *1	[43, 51]
	5%-ный NaOH	1-CH ₂ OH	3-Me	— (см. *2)	[110]
1'-Me	Na/Hg	1-Me	1'-Me	70—90	[43]
2-CH ₂ D	Na/Hg, D ₂ O	1-Me	2-CH ₂ D	38	[69]
2-Et	Na/Hg	1-Me	2-Et	77	[111]
	KOH	1-CH ₂ OH	2-Et	89	[111]
	KOH	1-CH ₂ OH	2-Et	47	[14]
3-Et	Na/Hg	1-Me	3-Et	90	[111]
	KOH	1-CH ₂ OH	3-Et	74	[111]
1'-Et	Na/Hg	1-Me	1'-Et	95	[111]
	KOH	1-CH ₂ OH	1'-Et	75	[109]
3-i-Pr	(Me ₂ N) ₂ CH ₂	1-Me ₂ NCH ₂	3-i-Pr	73	[35]
1'-i-Pr	(Me ₂ N) ₂ CH ₂	1-Me ₂ NCH ₂	1'-i-Pr	70 *3	[35]
2-CH ₂ =CH	NaOH	1-CH ₂ OH	2-CH ₂ =CH	44	[14]
	KCN	1-NCCH ₂	2-CH ₂ =CH	72	[14]
2-EtCH=CH	Na/Hg	1-Me	2-EtCH=CH	45	[27]
2-Ph	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Ph	79 *2	[17]
1'-Ph	Na/Hg	1-Me	1'-Ph	71	[112]
1'-p-MeC ₆ H ₄	Na/Hg	1-Me	1'-p-MeC ₆ H ₄	83	[113]
2-β-C ₁₀ H ₇	NaOH	1-CH ₂ OH	2-β-C ₁₀ H ₇	75 *2	[17]
2-Fc	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Fc	95	[17]
	KCN	1-NCCH ₂	2-Fc	73	[114]

Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, X(R)C ₁₀ H ₈ Fe		Выход, %	Литература
		X	R		
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)	NaOH	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)		82	[19, 20]
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ N ⁺ Me ₃ J ⁻)	NaOH	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ OH) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)		99	[115]
	NaOH, MeOH	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ OH) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me)		35 *5	[19]
	PhNH ₂	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ OH) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)		92	[19, 20]
	[CH ₂] ₅ NH	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ NHPh) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)		89	[19, 20]
	KCN	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ N[CH ₂] ₅) C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)		48	[19, 20]
	15%-ная CH ₃ COOH	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ CN)  O (см. *4)		77; 62	[115]; [20]
2-CH ₂ OH	PhNH ₂	1-PhNHCH ₂	2-CH ₂ OH	36	[116]
	PhNH ₂	1-PhNHCH ₂	2-CH ₂ OH	49	[116]
	[CH ₂] ₅ NH	1-[CH ₂] ₅ NCH ₂	2-CH ₂ OH	—	[116]
	PhCH ₂ NH ₂	1-PhCH ₂ NHCH ₂	2-CH ₂ OH	73	[116]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-CH ₂ OH	69	[117]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-CH ₂ OH	—	[118]

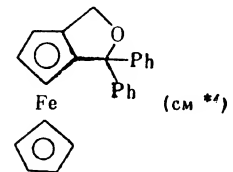
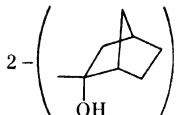
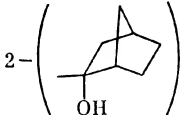
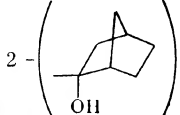
2-MeCHOH	10%-ная Na ₂ CO ₃	1-CH ₂ OH	2-CH ₂ OH	35	[119]
	NaCH(COOEt) ₂	1-(EtOCO) ₂ CHCH ₂	2-(EtOCO) ₂ CHCH ₂	80	[120]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-MeCHOH	72 и 79	[18]
		(2 стереоизомера)			
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-MeCHOH	—	[30]
2-MeEtCOH	OH ⁻	1-CH ₂ OH	2-MeEtCOH	—	[30]
2-PhCHOH	KOH	1-CH ₂ OH	2-PhCHOH	—	[31, 32]
	NaCH(COOEt) ₂	1-(EtOCO) ₂ CHCH ₂	2-(EtOCO) ₂ CHCHPh	—	[120]
		(2 стереоизомера)			
	OH ⁻	1-CH ₂ OH	2-EtPhCOH	—	[30]
2-EtPhCOH	NaOH	1-CH ₂ OH	2-FcMeCOH	48	[117]
2-FcMeCOH	NaOH	1-CH ₂ OH	2-FcMeCOH	66	[18]
	KOH	1-CH ₂ OH	2-Ph ₂ COH	50	[121]
	Ag ₂ O, EtOH	1-CH ₂ OEt	2-Ph ₂ COH	79	[122]
	AgCN	1-CH ₂ OH	2-Ph ₂ COH	29	[98]
	CH ₃ COOH, EtOH	1-CH ₂ OEt	2-Ph ₂ COH	73	[98]
	EtONa, EtOH	1-CH ₂ OEt	2-Ph ₂ COH	98	[122]
	избыток	1-HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂	2-Ph ₂ COH	38 *2	[98]
	HOCH ₂ CH ₂ OH, NaOH				
	PhOH, NaOH	1-PhOCH ₂	2-Ph ₂ COH	70	[98]
	KSCN	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Ph ₂ COH) (см. *4)		8	[98]
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{-Ph}_2\text{COH}) \end{array} $			
	Na/NH ₃	1-Me	2-Ph ₂ COH	56	[68]
	Na/Hg	1-Me	2-Ph ₂ COH	22	[100]
	KNH ₂ , моноглим			79	[121, 123]
					

Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения X(R)C ₁₀ H ₈ Fe		Выход, %	Литература
		X	R		
2-Ph ₂ COH	[CH ₂] ₆ NH ₄ , CH ₃ COOH MnO ₂ [CH ₂] ₄ NH [CH ₂] ₅ NH Ph ₂ NH KCN, H ₂ O KCN, H ₂ O KCN, водный EtOH Na ₂ S	1-CHO 1-CHO 1-[CH ₂] ₄ NCH ₂ 1-[CH ₂] ₅ NCH ₂ 1-Ph ₂ NCH ₂ 1-NCCH ₂ 1-NCCH ₂ 1-H ₂ NCOCH ₂	2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH 2-Ph ₂ COH	88 75 90 98 38 75 — 69	[117] [124] [98] [98] [98] [121] [123] [124, 125]
	Na ₂ S	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{-Ph}_2\text{COH}) \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2$		58	[98]
	Na ₂ S	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{-Ph}_2\text{COH}) \\ \\ \text{CH}_2\text{-S-} \end{array} \right]_2$		27	[98]
2-FePhCOH	NaOH	1-CH ₂ OH (2 стереоизомера)	2-FePhCOH	53 и 93 *2	[124]
	KCN, H ₂ O	1-NCCH ₂ (2 стереоизомера)	2-FePhCOH	100 и 87	[124]
	KCN, водный EtOH	1-H ₂ NCOCH ₂ (2 стереоизомера)	2-FePhCOH	63 и 71	[124]
2- 	Na/Hg, водный TGF	1-Me	2- 	24; 68	[126]
	Na/Hg, водный EtOH	1-CH ₂ OEt	2- 	73	[126]




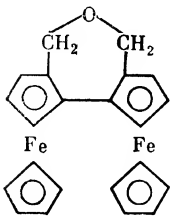
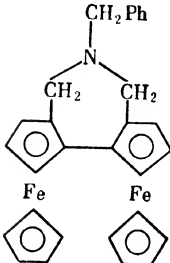
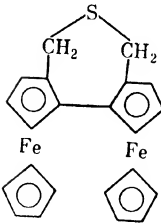
ОМе (смесь 1,2-, 1,3- и 1,1'-изомеров)	Na/Hg	Ме (смесь 1,2-, 1,3- и 1,1'-изомеров)	ОМе	90	[126a]
2-PhCO	Na/Hg	1-Ме	2-PhCH(OH)	38	[69]
2-COOH	Na/NH ₃	1-Ме	2-PhCO	52	[69]
	1) Me ₂ SO ₄	1-Ме	2-COOH	42	[127]
	2) NaOH, MeOH				
	3) Na/Hg				
	Na/Hg, D ₂ O	1-CH ₂ D	2-COOH	32—40	[128]
	Me ₂ SO ₄	1-J-Me ₃ N+CH ₂	2-COOMe	—	[127]
2-COOMe	Na/Hg	1-Ме	2-COOMe	42	[127]
	Na, EtOH	1-Ме	2-COOMe	15	[127]
2-OCOMe	1) NaOH;	1-CH ₂ OMe	2-OMe	2	[24]
	2) MeJ				
2-PhNHCO	Na/NH ₃	1-Ме	2-CH ₂ OH	59	[69]
	Na/Hg	1-Ме	2-PhNHCO	50	[69]
	H ₂ O	1-CH ₂ OH		59	[18]
	[CH ₂] ₆ N ₄ , CH ₃ COOH	1-CHO		33	[18]
2-(HO) ₂ B	NaOH	1-CH ₂ OH	2-H	—	[25, 26]
	NaOH, MeOH	1-FcCH ₂ OCH ₂	2-H	—	[25]
2-Ph ₂ P	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Ph ₂ P	59	[33]
	PhONa	1-CH ₂ OPh	2-Ph ₂ P	50	[33]
	[CH ₂] ₅ NH	1-[CH ₂] ₅ NCH ₂	2-Ph ₂ P	71	[33]
2-Me ₃ Si	Na/Hg	1-Ме	2-Me ₃ Si	56	[69]
	Na/Hg, D ₂ O	1-CH ₂ D	2-Me ₃ Si	87	[69]
	Na/NH ₃	1-Ме	2-Me ₃ Si	78	[69]
	NaN ₃	1-N ₃ CH ₂	2-Me ₃ Si	—	[129]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Me ₃ Si	85	[129a]
	PhONa	1-PhOCH ₂	2-Me ₃ Si	85	[129a]
	PhNH ₂	1-PhNHCH ₂	2-Me ₃ Si	95	[129a]
	[CH ₂] ₆ NH	1-[CH ₂] ₅ NCH ₂	2-Me ₃ Si	66	[129a]

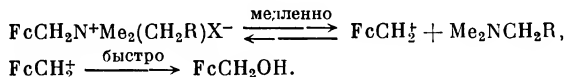
Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, X(R)C ₁₀ H ₈ Fe		Выход, %	Литература
		X	R		
2-Cl	Na/Hg	1-Me	2-Cl	94	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-Cl	64	[27]
	Na/Hg, D ₂ O	1-CH ₂ D	2-Cl	54	[69]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Cl	72	[26]
	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Cl	—	[25]
	PhONa	1-PhOCH ₂	2-Cl	38	[26]
	PhONa	1-PhOCH ₂	2-Cl	—	[25]
	PhNH ₂	1-PhNHCH ₂	2-Cl	80	[26]
	[CH ₂] ₆ NH	1-[CH ₂] ₆ NCH ₂	2-Cl	67	[26]
2-Br	NaOH	1-CH ₂ OH	2-Br	41	[25, 26]
	PhONa	1-PhOCH ₂	2-Br	51	[25, 26]
	[CH ₂] ₆ NH	1-[CH ₂] ₆ NCH ₂	2-Br	43	[26]
2-J	NaOH	1-CH ₂ OH	2-J	65	[26]
	PhONa	1-PhOCH ₂	2-J	50	[26]
	PhNH ₂	1-PhNHCH ₂	2-J	40	[26]
2-MeS	Na/Hg	1-Me	2-MeS	96	[130]
2-J-MePh ₂ P ⁺	NaOH	1-CH ₂ OH	2-H	76	[33]
	PhOH, NaOH	1-CH ₂ OPh	2-H	64	[33]
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ NMe ₂)	Na/Ng	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ NMe ₂)		82	[19, 20]
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ N ⁺ Me ₃ J ⁻) (см. *4)		C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)			
1'-J-Me ₃ N ⁺ CH ₂	Na/NH ₃	1-Me	1'-Me	66	[131]
	Na/Hg	1-Me	1'-Me	53	[69]
	Na/Hg	1-Me	1'-Me	94	[130a]
	NaOH	1-CH ₂ OH	1'-CH ₂ OH	87	[130a]
	NaOH	1-CH ₂ OH	1'-CH ₂ OH	—	[72]
	MeONa, MeOH	1-CH ₂ OMe	1'-CH ₂ OMe	38	[130a]
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ N ⁺ Me ₃ J ⁻)	Na/Hg	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me)		35	[20]
C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-CH ₂ N ⁺ Me ₃ J ⁻) (см. *4)		C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (2-Me) (см. *4)			

Na/Hg	$C_5H_5FeC_5H_3(2-Me)$	22 *6	[19]
Na/Hg	$C_5H_5FeC_5H_3(2-Me)$ (см. *4) $C_5H_5FeC_5H_3(2-Me)$ $C_5H_5FeC_5H_3(2-Me)$ (см. *4)	6 *6	[115]
NaOH	 (см. *4)	54; 28	[20]; [115]
PhCH ₂ NH ₂	 (см. *4)	79	[20]
Na ₂ S	 (см. *4)	50	[20]

простые эфиры ферроценилкарбинола были получены с высокими выходами при нагревании смеси $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$ в соответствующем спирте в присутствии щелочи и солеобразующего галогенпроизводного — дихлорэтана [50a] или тозилхлорида [56a].

Изучение гидролитического расщепления солей $\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{R})\text{X}^-$ до ферроценилкарбинола в щелочных, нейтральных и кислых водных растворах показало, что гидролиз протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ с промежуточным образованием ферроценилметильного катиона на стадии, определяющей скорость реакции [46]:



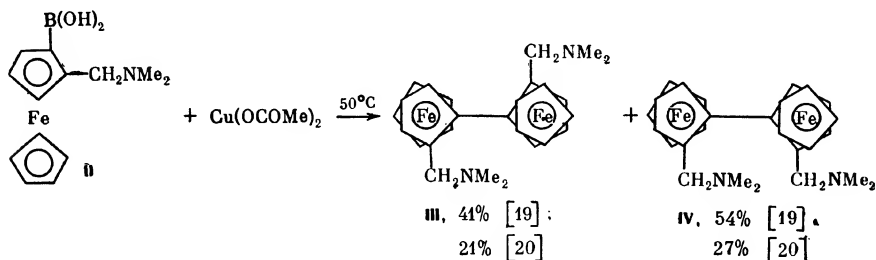
Легкость протекания реакции и направление расщепления (по связи FcCH_2-N , а не по связи PhCH_2-N при $\text{R}=\text{Ph}$) свидетельствуют о том, что ферроценильное ядро стабилизирует соседний катионный центр в гораздо большей степени, чем бензольное.

На основании изучения кинетики гидролиза сделан вывод о том, что в переходном состоянии α -углеродный (карбониевый) атом связан как с одним атомом углерода пятичленного кольца ферроцена, так и с атомом железа; переходное состояние фульвенового типа при этом не реализуется [64b].

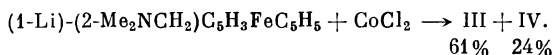
Сравнительное влияние ферроценила, фенила и других групп на радикальный центр было изучено на примере реакции расщепления солей $\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{R})\text{X}^-$ реактивами Гриньяра в присутствии безводного хлористого кобальта, протекающего по цепному радикальному механизму. Результаты показывают, что ферроценовое ядро стабилизирует соседний радикальный центр в меньшей степени, чем бензольное [63].

Было проведено также сравнительное изучение восстановления пара-замещенных бензильных солей $\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{X}^-$ натрием в жидком аммиаке и амальгамой натрия по Эмде [69]. Сделан вывод, что восстановление протекает через анионное переходное состояние и что влияние ферроценила как заместителя сильнее фенила и слабее *n*-толила.

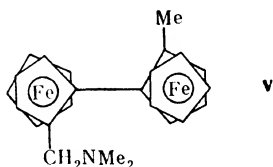
В ряду превращений производных N,N-диметиламинометилферроцена и их четвертичных аммонийных солей (см. табл. 1 и 4) особый интерес с точки зрения стереохимии (см. гл. 7) представляют реакции 1,2-диметиламинометилферроценборной кислоты (II). При нагревании кислоты II с водным раствором ацетата меди получают два стереоизомера 2,2-бис-(диметиламинометил)биферроценила [19]:



Эти же изомеры были получены в результате сдвигания литиевого производного N,N-диметиламинометилферроцена под действием безводного хлористого кобальта [133]:



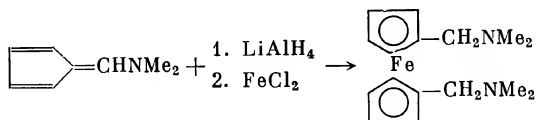
Оба стереоизомера легко разделяются хроматографически на окиси алюминия. Изомер III является *мезо*-формой, изомер IV — рацематом. Эти выводы были сделаны двумя независимыми способами: в результате синтеза обоих диастереоизомеров из оптически активной аминокислоты II [21] и при расщеплении диастереоизомерных солей аминов IV и V [115].



Оптически активная кислота II, полученная расщеплением ее диастереомерных солей с (+)-винной кислотой, при сдвигании под действием ацетата меди образует два диастереоизомера — оптически неактивный (*R,S*)-изомер с т. пл. 203—205,5° С и оптически активный (конфигурация *R,R* или *S,S*) с т. пл. 103—105,5° С [21]. Амины III и IV были расщеплены с помощью дибензоил-(*R*)-винной кислоты [115]. По данным УФ- и ЯМР-спектров и измерения дипольных моментов изомер III имеет почти копланарную конформацию, в изомере IV наблюдается отклонение от копланарности.

Изомеры III и IV различаются по химическим свойствам — при действии иодистого метила изомер III дает только моноидметилат, а изомер IV — диидметилат. Обе соли были использованы для синтеза ряда изомерных оптически активных производных биферроценила [19, 20, 115] (см. табл. 4). Превращения с разрывом связи C—N в биферроценилах III протекают гораздо легче, чем в моноферроценильных соединениях [19].

Гетероаннулярный *бис*-(*N,N*-диметиламинометил)ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ получен восстановлением α -диметиламинофульвена алюмогидридом лития в эфире с последующей реакцией с хлористым железом в тетрагидрофуране, выход 58% [134]:



Диамин (в смеси с ферроценом и моноамином) можно получить также с невысоким выходом при разложении *N,N*-диметиламинометилферроцена литием в безводном диэтиламине с последующей обработкой реакционной массы хлористым железом в тетрагидрофуране [72]. Описаны пикрат и иодметилат 1,1'-*бис*-(*N,N*-диметиламинометил)ферроцена; последний при щелочном гидролизе дает диол $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ [72].

III. АНАЛОГИ *N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕНА

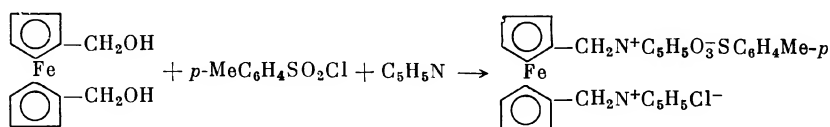
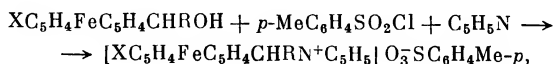
Описано большое количество соединений, включающих структурный фрагмент $\text{Fc}-\text{C}-\text{N}$. В том числе получены различные гетероциклические производные, в которых азот входит в цикл (*N*-ферроценилметилпирролин, α -ферроценилпиридин и др.) (см. гл. 3, раздел VI.Б и гл. 11, раздел III). Описаны соединения, содержащие наряду с группой CR_2NMe_2 различные заместители в ферроценовом ядре, в том числе вторую группу CR_2NMe_2 .

Реакционная способность большинства этих соединений сходна с реакционной способностью *N,N*-диметиламинометилферроцена. Металлирование также происходит в положении 2 циклопентадиенильного кольца (см. гл. 3, раздел VI.Б). Четвертичные аммонийные соли аналогов *N,N*-диметиламинометилферроцена используются как ферроценилалкилирующие реагенты

Довольно разнообразное синтетическое применение нашли соли N-(α -ферроценилалкил)пиридиния. Много работ по исследованию замещенных (ферроценилметил)аминов типа $\text{Fc}-\text{C}(\text{R})_2\text{NMe}_2$, где $\text{R}=\text{Me}$, Ph , NMe_2 и др. Описаны винилы N,N-диметиламинометилферроцена, например $\text{FcCH}=\text{CRCH}_2\text{NMe}_2$.

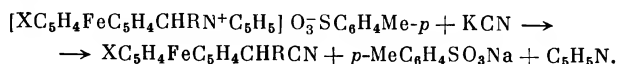
А. СОЛИ N-(α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)ПИРИДИНИЯ

При взаимодействии моно- и бис-(α -оксиалкил)ферроценов с *n*-толуолсульфохлоридом в пиридине образуются четвертичные соли аммония — *n*-толуолсульфонаты N-(α -ферроценилалкил)пиридиния [135, 136]. Эфиры *n*-толуолсульфокислоты не получают.

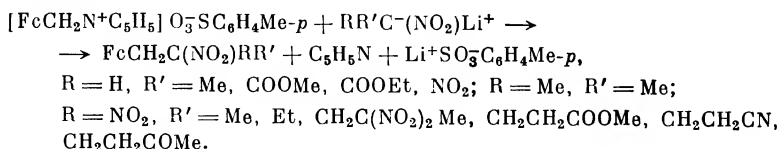


Дихлорид 1,1'-бис-(метилпиридиний)ферроцена образуется при действии хлористого тионила в пиридине на 1,1'-бис-(оксиметил)ферроцен [136].

Соли N-(α -ферроценилалкил)пиридиния, подобно солям триалкилферроценилметиламмония, являются хорошими ферроценилалкилирующими агентами: при гидролизе они превращаются в исходные карбинолы, с водными растворами цианистого калия образуют нитрилы замещенных ферроценилуксусных кислот [135]:

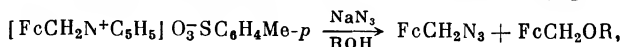


Соли N-(α -ферроценилметил)пиридиния более активны в реакциях нуклеофильного замещения, чем соли N,N-диметиламинометилферроцена. Последний не реагирует с анионами моно- и полинитроалканов, в то время как тозилат N-(α -ферроценилметил)пиридиния образует β -нитроалкилферроцены [137]:



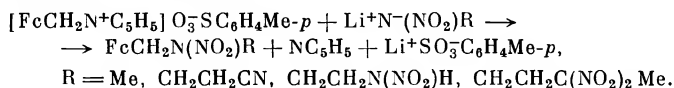
Реакция протекает при нагревании обоих компонентов в абсолютном метаноле, выходы β -алкилированных продуктов колеблются в зависимости от структуры нитроалканов в пределах 40—60%. Кроме нитроалкилферроценов из реакционной смеси выделены соединения (в основном FcCHO и FcCH_2OH), образование которых связано с параллельно идущей реакцией О-алкилирования солей нитроалканов. Снижение температуры реакции позволяет уменьшить выход побочных продуктов и увеличить выход нитроалкилферроценов [138].

Образование азидов из солей N-(α -ферроценилметил)пиридиния протекает в более мягких условиях и с большими выходами, чем из подметилатов. Реакцию проводят при нагревании соединений с водными или спиртовыми растворами азидата натрия; в качестве побочных продуктов при этом образуется ферроценилкарбинол или его простые эфиры [5a]:

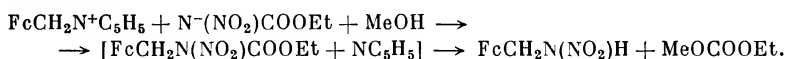


Литиевые соли полинитрометанов $(\text{NO}_2)_3\text{CH}$ и $(\text{NO}_2)_2\text{CH}(\text{CN})$ не образуют с тозилатом (ферроценилметил)пиридиния продуктов нуклеофильного замещения; в этом случае протекает лишь обмен аниона в четвертичной соли с образованием $\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{C}^-(\text{NO}_2)_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{NO}_2, \text{CN}$) [137].

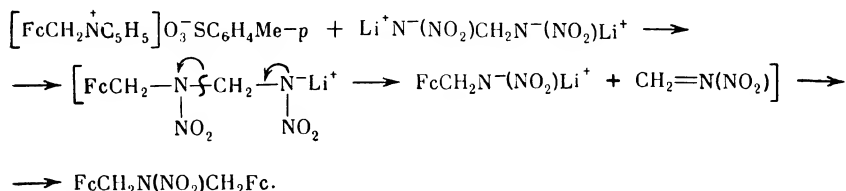
Литиевые соли первичных нитраминнов реагируют с тозилатом (ферроценилметил)пиридиния аналогично солям нитроалканов, получают ферроценилметил-N-нитрамыны [139]:



Литиевая соль нитроуретана также дает ферроценилметилнитрамин. Промежуточно получается N-ферроценилметил-N-нитроуретан, который далее расщепляется под действием пиридина, выделяющегося в результате алкилирования.



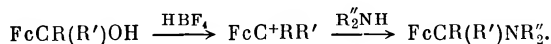
Дилитиевая соль метилендинитрамина образует с $[\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5]\text{O}_3^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me}-p$ бис-(ферроценилметил)нитрамин по следующей схеме:



Соли 1,1'-бис-(метилпиридиний)ферроцена также реагируют с солями нитроалканов $\text{LiC}(\text{NO}_2)\text{RR}'$ и первичных нитраминнов $\text{LiN}(\text{NO}_2)\text{R}$ в метаноле [136]. При этом в зависимости от соотношения исходных соединений образуются моно- или дизамещенные производные $\text{MeOCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{X}$ и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2$ соответственно ($\text{X}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{RR}'$ или $\text{N}(\text{NO}_2)\text{R}$). В сильно разбавленных метанольных растворах получен только диметилвый эфир $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OMe})_2$.

Б. ПРОИЗВОДНЫЕ (ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛ)АМИНА

Замещенные (ферроценилметил)амины типа $\text{FcCH}(\text{R})\text{NR}'_2$ получают из соответствующих ферроценилкарбинолов. При взаимодействии с HBF_4 в эфире карбинолы превращаются в соли α -ферроценилкарбения, которые с аминами образуют α -аминоалкилферроцены [140, 141]:



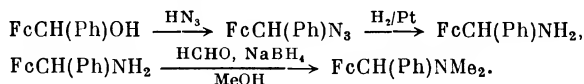
Таким способом получают α -(ферроценилметил)амины с различными заместителями у α -углеродного атома (главным образом ароматическими) и у атома азота. Другой метод превращения ферроценилкарбинолов в амины — действие диметиламина или тетраметилдиаминометана в уксусной кислоте или комплекса $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{AlCl}_3$ [33, 92, 93, 142—144]:



Образовавшийся амин $\text{FcCH}(\text{R})\text{NMe}_2$ в уксусной кислоте расщепляется по Гофману, если R — алкильная группа; получающийся замещенный винилферроцен затем превращается в винилот N,N-диметиламинометил-ферроцена $\text{FcCH}=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ [35, 93].

N,N-Диметил- α -ферроценилэтиламин получен также из эфиров метил-ферроценилкарбинола $\text{FcCH}(\text{Me})\text{OCOMe}$ и $\text{FcCH}(\text{Me})\text{OSO}_2\text{Me}$ при действии диметиламина [145—147].

N,N-Диметил- α -ферроценилбензиламин синтезирован из соответствующего карбинола через азид [148]:



Описан синтез $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ и $\text{FcCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NMe}_2$ из ферроценилальдегида [74]. Сначала взаимодействием альдегида с Me_2NH и NaCN получают $\text{FcCH}(\text{CN})\text{NMe}_2$, который затем реагирует с MeMgJ или PhCH_2MgCl , давая $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ или $\text{FcCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NMe}_2$ соответственно.

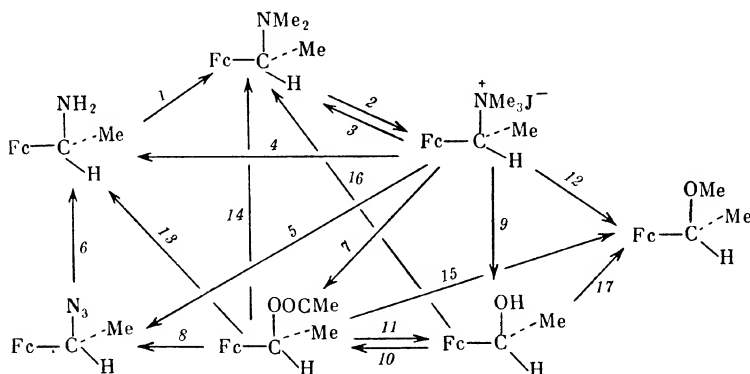
Способы получения других структурных аналогов N,N-диметиламинометилферроцена будут приведены при описании их реакций.

Большинство соединений $\text{FcCH}(\text{R})\text{NMe}_2$ образуют четвертичные соли аммония, для которых осуществлены превращения, аналогичные превращениям солей $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$ [50, 143, 146, 147]. Однако реакционная способность α -замещенных солей $[\text{FcCH}(\text{R})\text{N}^+\text{Me}_2\text{R}']\text{X}^-$ выше, чем у ферроценилметильных соединений ($\text{R}=\text{H}$). Так, иодметилат амина $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ термически малостабилен, в отличие от $\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{J}^-$, и при кипячении в бензоле превращается в винилферроцен [35], а амин $\text{FcCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NMe}_2$ при взаимодействии с иодистым метилом в ацетонитриле при 0°C образует не иодметилат, а продукт его превращения [58]:



В то же время иодметилат (α,β -диферроценилэтил)диметиламина, $[\text{FcCH}_2\text{CH}(\text{Fc})\text{N}^+\text{Me}_3]\text{J}^-$, устойчив при кипячении в ацетонитриле [50].

Оптически активный амин $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ был разделен на оптические антиподы в виде солей (+)-R-винной кислоты [144, 145]. Было показано, что при приведенных ниже циклах реакций все превращения у асимметрического атома углерода высокостереоспецифичны (кроме реакции 7, протекающей с частичной рацемизацией) [146, 149, 150]:

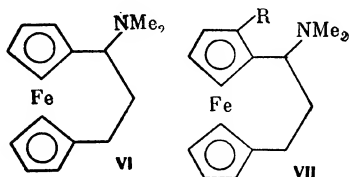


1 — $\text{CH}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ в метаноле при 0°C (90%); 2 — MeJ в ацетоне при 0°C (97%); 3 — Me_2NH в ацетонитриле при комнатной температуре (70%); 4 — концентрированный водный аммиак в ацетонитриле при комнатной температуре (69%); 5 — NaN_3 в кипящем водном тетрагидрофуране (1 : 1); 6 — $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ в водном метилцеллозолье при 20°C (90%) или $\text{NaNH}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ в кипящем эфире (87%); 7 — NaOOCCH_3 в диметилформамиде при комнатной температуре (7,4%); 8 — NaN_3 в водном метаноле (1 : 3) при комнатной температуре (63%); 9 — в кипящем водном тетрагидрофуране (1 : 1) (77%); 10 — уксусный ангидрид в пиридине при комнатной температуре (87%); 11 — в водном ацетоне (1 : 1) (89%) или в водном этаноле, тетрагидрофуране и т. д. при комнатной температуре; 12 — в смеси метанол : ацетонитрил (1 : 1) при комнатной температуре (83%);

13 — концентрированный водный аммиак в метаноле при комнатной температуре (40%); 14 — Me_2NH в водном метаноле (4 : 1) при комнатной температуре (94%); 15 — NaOMe в метаноле при комнатной температуре (63%); 16 — COCl_2 в эфире при -20°C , затем Me_2NH в изопропиловом спирте при -20°C (58%) или сначала AlCl_3 , затем Me_2NH (80%); 17 — $n\text{-BuLi}$ в кипящей смеси гексан : эфир, затем Me_2SO_4 .

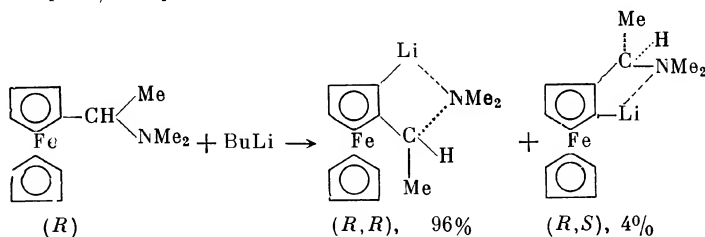
Высокая стереоспецифичность реакций свидетельствует о существенном влиянии α -ферроценильной группы на механизм превращений.

Превращения аминогруппы, протекающие с полным сохранением конфигурации у атома углерода при нуклеофильном замещении, описаны для α -амино[3]ферроценофанов VI и VII [151—153].

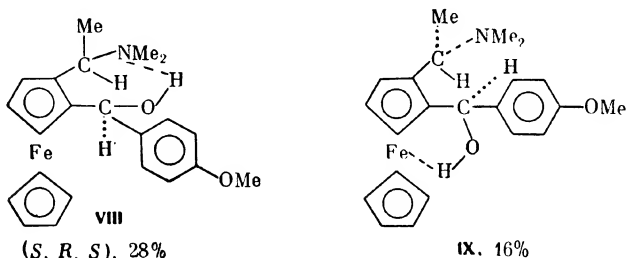


Все превращения в ферроценофанах, протекающие через промежуточное образование α -карбокатиона, стереоспецифичны. Однако конфигурационная стабильность третичного катиона ниже, чем вторичного.

Металлирование α -(диметиламино)этилферроцена бутиллитием протекает стереоселективно в положение 2; при использовании в реакции оптически активного амина (R) получают два изомера (R,S и R,R) с соотношением 4 : 96 [144, 154]:



(R,R)-Изомер реагирует с n -анизилальдегидом с образованием двух изомерных карбинолов, разделенных хроматографически на силикагеле [155, 156].



Абсолютная конфигурация соединения VIII установлена на основании данных рентгеноструктурного анализа [155, 156]; конформация обоих карбинолов стабилизирована за счет образования внутримолекулярных водородных связей $\text{H} \cdots \text{N}$ и $\text{H} \cdots \text{Fe}$. В водном растворе протекает изомеризация IX в VIII [155].

Литиевые производные соединений VIII и IX были использованы для синтеза других оптически активных 1,2-производных ферроцена [144, 154, 157] (табл. 6). Четвертичные соли аминов, замещенных в положении 2

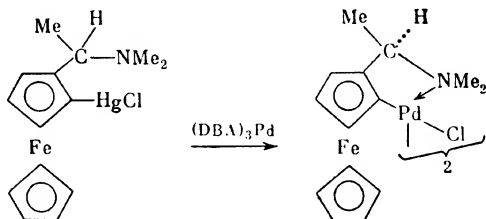
Таблица 6. Ферроцены, полученные из производных N,N-диметил- α -ферроценилэтиламина, $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NMe}_2$

Исходные соединения $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Fe}$			Реагент	Полученные соединения $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Fe}$			Выход, %	Литература
R^1	R^2	R^3		R^1	R^2	R^3		
1-Li	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ¹	MeJ	1-Me	2-Me ₂ NCH(Me)	H	66	[154]
			EtJ	1-Et	2-Me ₂ NCH(Me)	H	47	[154]
			Me ₃ SiCl	1-Me ₃ Si	2-Me ₂ NCH(Me)	H	61	[154]
			CH ₂ O	1-CH ₂ OH	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ²	58	[144, 154]
			Ph ₂ CO	1-Ph ₂ COH	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ²	52	[144, 154]
1-Li	2-Me ₂ NCH(Me)	H	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	1- <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ — —CH(OH) (2-стереоизомера)	2-Me ₂ NCH(Me)	H	28 и 16	[155, 156]
1-Li	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ³	Ph ₂ PCl	1-Ph ₂ P	2-Me ₂ NCH(Me)	H	—	[157]
			Me ₂ PCl	1-Me ₂ P	2-Me ₂ NCH(Me)	H	—	[157]
1-Me ₃ Si	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ²	MeJ, ацетон	1-Me ₃ Si	2-CH=CH	H * ³	75	[144]
			MeJ, MeOH	1-Me ₃ Si	2-CH(OMe)Me	H * ⁴	—	[144]
1-Me ₃ Si	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ⁵	MeJ, MeONa, MeOH	1-Me ₃ Si	2-CH(OMe)Me	H	95	[144; 150]
1-Me ₃ Si	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ⁶	MeJ, NaN ₃	1-Me ₃ Si	2-CH(N ₃)Me	H * ²	80	[144]
1-Me ₃ Si	2-CH(N ₃)Me	H * ²	SnCl ₂ , KOH	1-Me ₃ Si	2-CH(NH ₂)Me	H * ²	95	[144]
1-Ph ₂ COH	2-Me ₂ NCH(Me)	H * ²	MeJ, ацетон	1-Ph ₂ COH	2-CH=CH	H * ³	22	[144]
1-Ph ₂ P(O)	2-Me ₂ NCH(Me)	H	MeJ, ацетон	1-Ph ₂ P(O)	2-CH=CH	H	—	[157]
1-Ph ₂ P(O)	2-CH=CH	H	H ₂ /[Rh]	1-Ph ₂ P	2-Et	H	—	[157]
			LiAlH ₄	1-Ph ₂ P	2-Et	H	—	[157]
1-Li	1'-Li	2-Me ₂ NCH(Me)	Ph ₂ PCl	1-Ph ₂ P	1'-Ph ₂ P	2-Me ₂ NCH(Me)	—	[157]
1-Ph ₂ P	1'-Ph ₂ P	2-Me ₂ NCH(Me) * ²	Ac ₂ O	1-Ph ₂ P	1'-Ph ₂ P	2-CH(OAc)Me * ²	—	[158]
1-Ph ₂ P	1'-Ph ₂ P	2-CH(OAc)Me	1) <i>n</i> -BuLi, 2) H ₂ O	1-Ph ₂ P	1'-Ph ₂ P	2-CH(OH)Me	Количес- твенный	[158]

*¹ Соединение имеет (*R,R*)-конфигурацию; *² (*R,S*)-конфигурацию; *³ (*S*)-конфигурацию. *⁴ Смесь (*R,S*)- и (*S,S*)-изомеров (2 : 1). *⁵ Смесь (*R,S*)- и (*R,R*)-изомеров. *⁶ Соединение имеет (*S,S*)-конфигурацию.

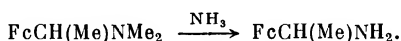
не удалось выделить при обработке иодистым метилом в ацетоне, так как сразу образуются соответствующие замещенные винилферроцены [144, 157].

При палладировании *N,N*-диметил- α -ферроценилэтиламина, как и в случае $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$, протекает орто-металлирование по цикlopентадиенильному кольцу с образованием орто-палладированных диастереоизомеров, различающихся абсолютной конфигурацией планарно-хирального фрагмента [157a]. Один из диастереоизомеров был получен также из соответствующего ртутного производного [1576]:

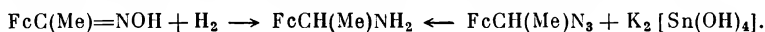


Хиральные (аминоалкилферроценил)фосфины (см. табл. 6) образуют с соединениями родия и никеля комплексы, которые являются эффективными катализаторами асимметричного гидросилилирования [157], гидрирования [158, 159] и реакции реактива Гриньяра с бромистым винилом [160]. Благодаря наличию двух элементов хиральности — центра и плоскости — соединения обладают высокой степенью асимметрической индукции; этому способствует также присутствие в молекулах аминогруппы, которая взаимодействует с субстратом, повышая таким образом конформационную жесткость в диастереомерных интермедиатах [158, 160].

При обработке *N,N*-диметил- α -ферроценилэтиламина спиртовым раствором аммиака в автоклаве при 40° С с высоким выходом получают α -аминоэтилферроцен [147]:



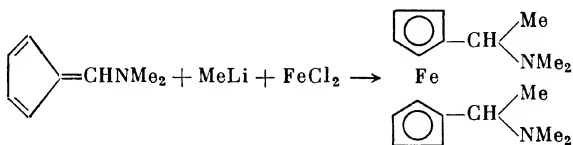
Первичный амин может быть получен также гидрированием гидразина ацетилферроцена над никелем Ренея при 100 атм (выход 32%) [161] и восстановлением соответствующего азида станнитом калия [150]:



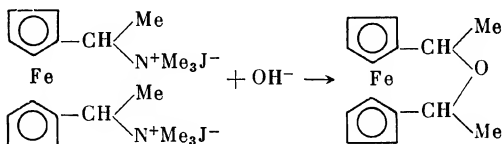
Первичный амин $\text{FcCH}(\text{Me})\text{NH}_2$ был разделен на оптические антиподы в виде солей (+)- и (–)-динитродифеновой и (+)-*R*-винной кислот [161]. Амин был первым примером получения оптически активного производного ферроцена с асимметрическим атомом углерода и является одним из ключевых соединений в стереохимии производных ферроцена.

Высокая стереоселективность реакций ферроценилалкиламинов делает эти соединения ценными реагентами при стереоспецифических синтезах. Изучение большого числа аминных компонентов, используемых для стереоселективного четырехкомпонентного синтеза пептидов (реакция Ugi), показало, что оптически активные ферроцены типа $(1\text{-R})\text{-(2-NH}_2\text{CHR')C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, обладающие хиральной плоскостью и хиральным центром, оказались наиболее подходящими [154, 156, 162—164]. Это обусловлено следующими причинами: 1) ферроценилалкильная группа у атома азота, введенная в пептиды, может быть легко и в мягких условиях обменена на водород; 2) производные ферроцена, имеющие кроме хирального центра еще и хиральную плоскость, проявляют, в отличие от обычных органических аминов, сильную асимметрическую индукцию; 3) реакции нуклеофильного замещения у α -ферроценилалкильной группы протекают с высокой степенью стереоспецифичности у хирального центра; 4) соединения данного типа легкодоступны.

Гетероаннулярный диамин $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2]_2$ был получен с высоким выходом из α -диметиламинофульвена при взаимодействии последнего с метиллитием и хлористым железом [134]:

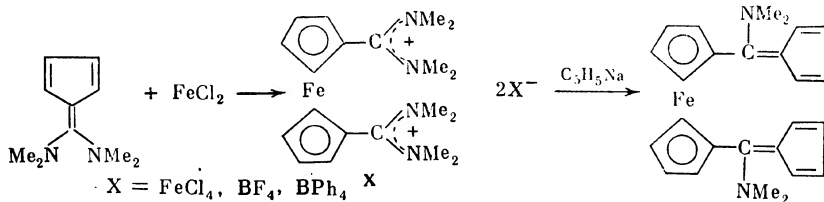


Диодметилат диамина неустойчив на воздухе и быстро разлагается, поэтому его используют обычно в дальнейших синтезах без выделения. Щелочной гидролиз диодметилата диамина приводит к образованию недиола, а мостикового эфира [130a]:



При кипячении диодметилата в водном этаноле получают смесь, содержащую в качестве основного продукта соответствующий диэтиловый эфир $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{OEt}]_2$ (77%) и небольшие количества диола $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{OH}]_2$ (2%), моноэтилового эфира $\text{EtOCH}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—CH}(\text{Me})\text{OH}$ и циклического эфира, выделенного в виде двух изомеров с выходами 7 и 4% [130a]. Динитрил, который должен был бы образовываться при взаимодействии диодметилата с цианистым калием, оказался неустойчив и не был выделен [130a].

Известны также соли гетероаннулярного тетрамина — ферроцен-1,1'-бис-N,N,N',N'-тетраметилкарбамина (X) [165]. Они получены из бис-(диметиламино)фульвена и хлористого железа при нагревании в тетрагидрофуране (выход количественный).



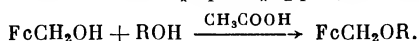
При щелочном гидролизе соли X получают карбоксамид $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CONMe}_2)_2$, а при действии кислоты образуется исходный фульвен. Циклопентадиенил натрия реагирует с солью X ($\text{X} = \text{BF}_4$), давая ферроцензамещенный аминокфульвен.

IV. ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛЫ

Реакции ферроценилкарбинолов, в которых возможно образование иона карбеня, протекают в мягких условиях и с высокими степенями превращения. В первую очередь это относится к реакциям карбинолов, катализируемым кислотами. α -Оксиалкилферроцены легко генерируют карбениевый ион в присутствии уже небольших количеств кислоты.

В исключительно мягких условиях протекают реакции этерификации, дегидратации и диспропорционирования ферроценилкарбинолов.

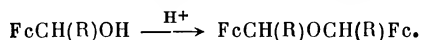
Нагревание ферроценилкарбинолов с соответствующим спиртом в присутствии небольших количеств уксусной кислоты является препаративным методом синтеза эфиров ферроценилкарбинола [166, 167].



При замене спиртов меркаптанами в этих же условиях получают ферроценил-метил(алкил)сульфиды [168, 168a]. Электроноакцепторные заместители у α -углеродного атома ферроценилкарбинола сильно снижают реакционную способность оксигруппы: *бис*-(трифторметил)ферроценилкарбинол, $\text{FcC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$, не способен к образованию простых эфиров [169].

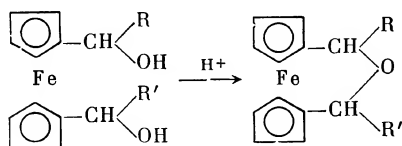
Нередко образование простых эфиров наблюдается уже в процессе получения ферроценилкарбинолов (см. табл. 3). Так, при восстановлении ферроценилальдегида над никелем Ренея получается простой эфир $(\text{FcCH}_2)_2\text{O}$ вместо ожидаемого карбинола, хотя ацетилферроцен в аналогичных условиях восстанавливается до $\text{FcCH}(\text{Me})\text{OH}$ [57]. При щелочном гидролизе иодметилата диметиламинометилферроцена продукт реакции всегда содержит около 11% *бис*-ферроцендиметилового эфира [76], а диодметилат 1,1'-*бис*-(α -диметиламиноэтил)ферроцена образует в этих же условиях только мостиковый эфир — 1,3-диметил-2-окса[3]ферроценофан [130a]. Если щелочной гидролиз иодметилата проводится не в воде, а в спиртах, то вместо ожидаемого ферроценилкарбинола в этих случаях с высокими выходами образуются его простые эфиры с соответствующими спиртами; иногда при этом выделяют *бис*-ферроцендиметилловый эфир [46, 49, 51, 130a]. В отдельных случаях простые эфиры FcCHOR' получают при кипячении иодметилата в соответствующем спирте (нониловом, дециловом) [49] или просто в процессе перекристаллизации карбинолов из спиртов [170, 171]. При восстановлении бензоилферроцена в спирте (NaBH_4 в метаноле [172] или $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ в изопропаноле [170]) вместо фенилферроценилкарбинола образуются его простые эфиры (метиловый или изопропиловый соответственно).

Адсорбирование карбинолов на силикагеле [173, 174] или в присутствии небольших количеств кислых катализаторов [73, 167, 175—178] приводит к *бис*-ферроцендиметилловым эфирам:



Галоген-, $\text{XC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$, и алкилзамещенные ферроценилкарбинолы, $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$, превращаются в простые *бис*-ферроцендиметилловые эфиры при хранении и перегонке в вакууме [76]. Карбинолы с электроноакцепторными заместителями в циклопентадиенильном кольце или с ароматическими заместителями у α -углеродного атома более устойчивы при хранении [76, 174].

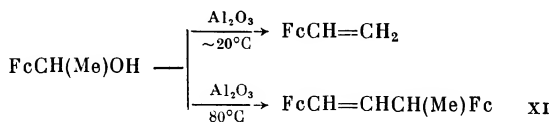
1,1'-*бис*-(α -Оксиалкил)ферроцены при действии кислот или тозилхлорида образуют циклические эфиры — 2-окса[3]ферроценофаны [130a, 172, 175, 176, 179—184]:



2-Окса[3]ферроценофаны под действием газообразного H_2S в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение часа превращаются в 2-тиа[3]ферроценофаны. Реакция протекает с раскрытием цикла через промежуточное образование ферроцендиметильного катиона и с полным обращением конфигурации. Каталитические количества концентрированной серной кислоты и трифторуксусной кислоты значительно снижают время реакции

(до 5 мин). Аналогично протекает превращение *бис*-ферроценилметилового эфира в тиопроизводное $(\text{FcCH}_2)_2\text{S}$ [185].

Дегидратация α -оксиалкилферроценов с образованием непредельных углеводородов ферроценового ряда протекает в очень мягких условиях и не имеет аналогий в бензольном ряду. При хранении на силикагеле или на окиси алюминия (иногда при встряхивании с окисью алюминия) наблюдается превращение α -оксиалкилферроценов в α -винилферроцены [176, 177, 186—191а]. Метилферроценилкарбинол образует при этом в зависимости от условий либо винилферроцен (при комнатной температуре со щелочной окисью алюминия [176, 177, 186]), либо 1,3-диферроценил-1-бутен (XI) (кипятиение в бензоле с кислой окисью алюминия [186]):

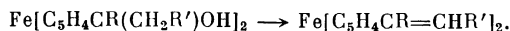


Образование соединения XI происходит также при нагревании карбинола в уксусном ангидриде [192].

В работе [193] было описано превращение диметилферроценилкарбинола, FcCMe_2OH , с выходом 95% в 2-ферроценилпропен, $\text{FcC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, в двухфазной системе четыреххлористый углерод—20%-ная H_2SO_4 . На основании этих данных, а также на основании изучения растворов карбинола и олефина в серной кислоте был сделан вывод, что промежуточный ферроценилкарбениевый ион FcC^+Me_2 гораздо быстрее образует алкен, чем сольволизуетс до карбинола. Впоследствии при повторении этой работы было показано [194], что при нейтрализации раствора карбинола в 40%-ной серной кислоте водным раствором NaOH или ацетата натрия получают в основном карбинол, содержащий не более 5% олефина.

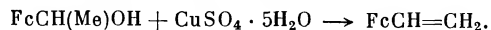
Направление дегидратации карбинолов (образование простых эфиров или ферроценилвинилов) зависит от структуры исходных соединений: метил(циклопропил)ферроценилкарбинол при обработке кислотой легко превращается в олефин $\text{FcC}(\text{C}_3\text{H}_5)=\text{CH}_2$ [190], метил(2,2-диметилциклопропил)-ферроценилкарбинол в аналогичных условиях образует простой эфир [178], а хроматография (метилциклопропил)ферроценилкарбинола, $\text{FcCR}(\text{OH})-(\text{C}_3\text{H}_4\text{Me})$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{H}$), на SiO_2 протекает с раскрытием трехчленного цикла и образованием $\text{Fc}(\text{R})=\text{CHCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ [190]. Реакции ферроценилциклопропиокарбинолов в растворах кислот, протекающие с раскрытием цикла, см. также в разделе V.В.к.

1,1'-*бис*-(α -Оксиалкил)ферроцены при нагревании в бензоле с Al_2O_3 превращаются в неустойчивые дивинилферроцены [130а, 176, 195] (как отмечено выше, при действии более кислых агентов протекает циклизация диолов).



Метилвинилферроценилкарбинол, $\text{FcC}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{MeOH}$, при встряхивании его бензольного раствора с насыщенным водным раствором NaHSO_3 [196] или при нагревании с $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется с образованием 2-ферроценилбутадиена-1,3, в последнем случае продукт дегидратации был выделен в виде бутадиенового комплекса карбонила железа [197, 198].

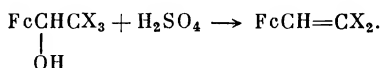
Аналогичным образом метилферроценилкарбинол был превращен в винилферроцен с количественным выходом при кипятиении в толуоле в присутствии сульфата меди [199]:



Дегидратирующее действие бисульфатов на α -оксиалкилферроцены с образованием олефинов описано в работе [188]. В некоторых случаях замещен-

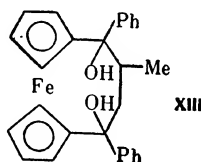
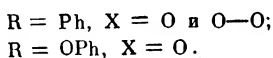
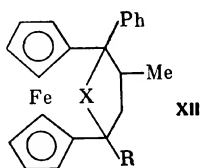
ные винилферроцены были получены пиролизом ацетатов соответствующих карбинолов [188, 200]. Последнюю реакцию можно осуществлять нагреванием карбинола с уксусным ангидридом и безводным ацетатом калия; таким путем были получены фенил-2-ферроценилэтилен [201] и 1,2-диферроценилэтилен [202]; в аналогичных условиях фенил(ферроценилметил)карбинол, $\text{FcCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$, образует не олефин, а соответствующий ацетат [201]. Диол $\text{Fc}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})\text{Fc}$ при нагревании, действии кислот или перекристаллизации дегидратируется до 2,5-бис-(4-метоксифенил)-2,5-диферроценилфурана, а при действии *n*-толуолсульфокислоты — до бутадиена $\text{Fc}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})\text{Fc}$ [202a].

Описана дегидратация ферроценил(тригалогенметил)- и ферроценил(дихлорметил)карбинола до $\text{FcCH}=\text{CX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) под действием концентрированной серной кислоты [200]:



В условиях получения 1,1'-бис-(α -окси- β -цианозтил)ферроцена, $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}]_2$, восстановлением β -цианозамещенного диацетилферроцена, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN})_2$, выделен продукт частичной дегидратации $\text{CNCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCN}$, который образуется также при встряхивании раствора дикарбинола $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}]_2$ в эфире с разбавленной соляной кислотой. Полная дегидратация с образованием $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCN})_2$ протекает при обработке дикарбинола POCl_3 и при восстановлении $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOEt})_2$ боргидридом натрия с образованием $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOEt})_2$ [203].

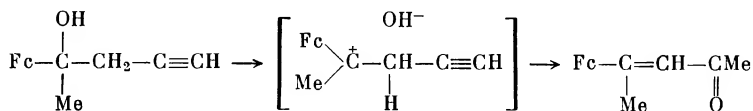
При обработке 1-окси-1-фенилэтилферроцена, $\text{FcCPh}(\text{OH})\text{Me}$, 6*N* соляной кислотой в присутствии кислорода наряду с обычным продуктом дегидратации $\text{FcC}(\text{Ph})=\text{CH}_2$ получены также бензоилферроцен и непредельный димер $\text{FcCPh}=\text{CHCMePhFc}$, образующийся в результате присоединения промежуточного карбениевого иона FcC^+PhMe к $\text{FcCPh}=\text{CH}_2$. 1-Окси-1-фенилэтилферроцен в присутствии SiO_2 или кислой окиси алюминия на воздухе наряду с другими димерными продуктами образует диолефин $\text{FcC}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Fc}$ [204]. В отличие от монопроизводного гетероаннулярный диол $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{MePh}]_2$ в аналогичных условиях превращается в ферроценофаны и бициклические мостиковые соединения XII и XIII [205].



В некоторых случаях α -оксикалферроцены не удается выделить, так как в процессе их получения сразу образуются соответствующие олефины; например, при щелочном гидролизе иодметилата 1,2-диферроценил-1-диметиламиноэтана получают 1,2-диферроценилэтилен [50]. Иногда, особенно при наличии у α -углеродного атома заместителей, создающих пространственные затруднения (см. раздел III.Б), четвертичную соль α -аминоалкилферроцена вообще не удается получить, а при действии иодистого метила сразу образуются замещенные винилферроцены [144, 157, 206].

В работе [206a] измерены скорости параллельных реакций ферроценил-

иона карбеня, в ферроценовом ряду идет в более мягких условиях, чем в ряду бензола или цимантрена [212].



V. α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

α -Ферроценилалкильные катионы, выделенные в свободном состоянии в виде солей, а также образующиеся в качестве интермедиатов в реакционной среде, являясь высокореакционноспособными соединениями. Для них описаны реакции нуклеофильного замещения, характерные для других ионов карбеня, многочисленные перегруппировки с образованием более устойчивых катионов, различные реакции, приводящие к димерным и полимерным продуктам, а также ряд специфических превращений, обусловленных наличием в α -положении к карбениевому атому углерода ферроценового ядра.

Данные по устойчивости ферроценилкарбениевых ионов получены на основании изучения кинетики, стереохимии, природы и количественного соотношения продуктов различных реакций.

Ниже рассмотрены реакции некоторых производных ферроцена, протекающие через α -ферроценилкарбениевые ионы. В данный раздел включены реакции таких производных ферроцена, которые не имеют FcCH_2 - или FcCR_2 -групп (например, ацилферроцены, FcCOR , или α -алкенилферроцены, $\text{FcCH}=\text{CHR}$), но в процессе реакции образуют ферроценилкарбениевые ионы. Затем излагаются методы получения α -ферроценилкарбениевых солей и основные типы реакций, характерных для α -ферроценилкарбениевых ионов.

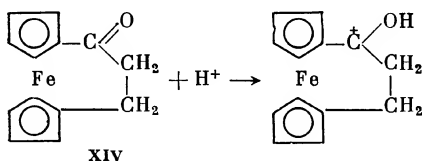
А. РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

а. Реакции ацилферроценов, протекающие через α -ферроценилкарбениевые ионы. Основность ацилферроценов

Ацилферроцены, имеющие карбонильную группу в α -положении к ферроценовому ядру, обладают повышенной основностью [77]. Исследование ИК-спектров ацилферроценов в присутствии газообразных HCl и DCl показало значительное уменьшение частоты поглощения карбонильной группы по сравнению с исходными ацилферроценами и появление полос поглощения OH -группы [213, 214]. В первом приближении реакция протонирования подчиняется уравнению [214]



При этом возможно образование внутримолекулярной связи по атому железа. В случае α -кето-1,1'-(триметилен)ферроцена (XIV) возникают стерические препятствия для образования внутримолекулярной водородной связи, что снижает стабильность сопряженной кислоты, протонирование протекает в незначительной степени и соответственно основность мостикового кетона XIV ниже, чем других ацилферроценов [213].



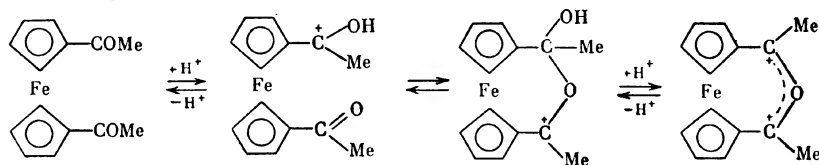
Равновесие (1) устанавливается быстро, и реакция является обратимой во всех случаях, кроме взаимодействия ацетилферроцена с DCl, когда наблюдается изотопный обмен по β -углеродному атому ацильной группы. Методом УФ-спектроскопии показано [215], что с увеличением кислотности среды равновесие (1) в водной серной кислоте и в растворах карбоновых кислот сдвигается вправо — растет концентрация протонированной формы, что вызывает увеличение bathochromного и гиперchromного сдвигов двух из трех полос поглощения. Существование равновесия между протонированной и непротонированной формами наблюдается в растворах кетонов в бензоле в присутствии трихлоруксусной кислоты [216]. Константы равновесия коррелируются с параметрами Тафта полярности растворителя. В трифторуксусной и в концентрированной серной кислоте (выше 60—70%) протонирование ацилферроценов протекает нацело.

Аналогичные результаты, подтверждающие протонирование кетонов по карбонильному атому кислорода, существование равновесия (I) в растворах кислот и зависимость концентрации протонированной формы $[\text{FcC}(\text{OH})\text{R}]^+$ от концентрации кислоты, получены на основании изучения спектров ПМР растворов ацилферроценов в системах $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ [217], $\text{CDCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{FSO}_3\text{H}$ [218], $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{ClF}$ [219], $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H} + \text{SO}_2\text{ClF}$ [220], H_2SO_4 и CCl_3COOH [215, 221, 222] и спектров ЯМР ^{13}C в H_2SO_4 и CF_3COOH [223]. Спектры ПМР сопряженных кислот ацилферроценов имеют большое сходство со спектрами ферроценилкарбениевых ионов (см. ниже раздел V.Д.в), и поэтому протонированные ацилферроцены могут играть роль модельных соединений при изучении соответствующих катионов.

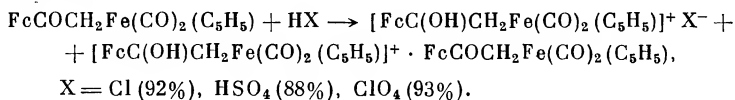
Вследствие существования равновесия (1) между протонированной и непротонированной формами и связанным с этим очень быстрым водородным обменом в спектрах ПМР протон OH-группы можно наблюдать только при очень низких температурах (ниже -90°C) и только в тех случаях, когда заместитель R в FcCOR в достаточной степени способен к стабилизации протонированной формы. В случае ферроценилальдегида, FcCHO , и хлорацетилферроцена, FcCOCH_2Cl , получить спектр такого «замороженного» иона не удается даже при температуре -96°C [219]. Спектры ПМР протонированных ацилферроценов проявляют температурную зависимость — при увеличении температуры наблюдается депротонирование протонированной формы ацилферроцена и C-протонирование незамещенного кольца. Протонирование по атому железа системой $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SO}_2\text{ClF}$ не происходит, хотя OH-группа ассоциирована с атомом железа за счет образования водородной связи (сам ферроцен в этой системе при -80°C также не протонируется). Используя более кислую систему $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5 + \text{SO}_2\text{ClF}$ [220], удалось получить устойчивые дипротонированные формы ацилферроценов, в которых протонирование происходит по атому кислорода и по железу.

При 0°C алкилферроценилкетоны, FcCOR , где $\text{R} = \text{Me}$, Et , подвергаются водородному обмену по алкильной группе (как было показано на основании изучения ИК-спектров в DCl); в результате становится возможным свободное вращение вокруг экзоциклической связи C—C между цикlopентадиенильным кольцом и карбонильным углеродом и в спектре ПМР наблюдается коллапс двух пиков от H_α и H_β цикlopентадиенильного кольца в один широкий пик.

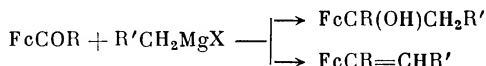
При переходе от моно- к диацилферроценам наблюдается изменение величин химических сдвигов углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C протонированных форм [223]. Предполагается, что в случае диацетилферроцена при этом возможно образование мостикового дикатиона:



Для некоторых α -карбонильных производных ферроцена выделены их гидрохлориды. Так, гидрохлорид ферроценоилальдегида осаждается из эфирных растворов при действии газообразного сухого хлористого водорода [78]. π -Циклопентадиенил (σ -ферроценоилметил)дикарбонилжелезо в присутствии минеральных кислот образует два типа комплексов, содержащих протонированную кетогруппу — карбоксоиновые соли с анионами минеральных кислот и комплексы этих солей с исходным кетоном (последнее возможно благодаря повышенной стабильности протонированной формы кетона в результате образования водородного мостика со второй молекулой кетона) [224].

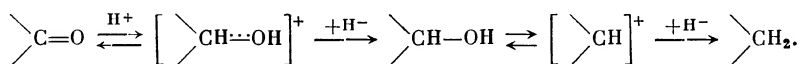


Ферроценилкарбениевые ионы промежуточно образуются при различных реакциях ацилферроценов. Иногда это приводит к аномальному течению реакции. Так, при взаимодействии ацилферроценов с магнийорганическими соединениями в некоторых случаях (особенно часто в реакциях с иодистым алкилмагнием) вместо ожидаемых спиртов образуются этиленовые производные [193, 225—228]. Это объясняется тем, что промежуточно образующиеся карбениевые ионы в зависимости от условий эксперимента могут превращаться либо в винилферроцены, либо во вторичные или третичные спирты [189], либо в смесь тех и других [193, 227].



В некоторых случаях образующийся карбениевый ион алкилирует далее винилферроцены, и полученные при этом продукты претерпевают ряд превращений (см. раздел V.B.B.).

Процесс восстановления карбонильной группы ацилферроценов в реакции ионного гидрирования (взаимодействие кетонов с триэтилсианом и трифторуксусной кислотой) протекает через промежуточное образование карбениевых ионов и приводит к алкилферроценам с высокими выходами [229]:



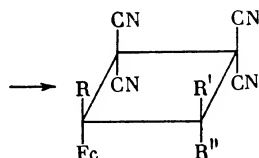
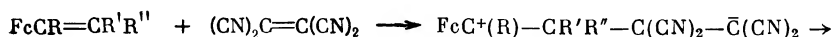
Лимитирующей стадией реакции является взаимодействие донора гидрид-иона с протонированной карбонильной группой. В соответствии с этим электроноакцепторные заместители, увеличивающие положительный заряд на атоме углерода протонированной карбонильной группы, повышают скорость реакции [229], а полное восстановление диацилферроценов до диалкилферроценов протекает труднее, чем восстановление диолов, вследствие электронодонорного влияния первой образовавшейся алкильной группы при ступенчатом восстановлении [210].

6. Реакции α-алкенилферроценов

Высокая реакционная способность α-алкенилферроценов по отношению к электрофильным агентам связана со стабильностью промежуточно образующихся α-ферроценилкарбениевых ионов.

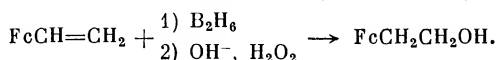
Винилферроцен присоединяет слабые кислоты, такие, как гидразид или уксусная кислота, даже при комнатной температуре [228, 230, 231]. Легкость протекания этих реакций довольно необычна, так как некаталитическое присоединение слабых кислот к олефинам затруднено.

В очень мягких условиях протекает присоединение винилферроцена к тетрацианэтилену [232, 232а, 233]. Реакция является двухступенчатой и включает образование промежуточного биполярного иона, который вследствие эффективной стабилизации катиона ферроценильным ядром облегчает процесс.



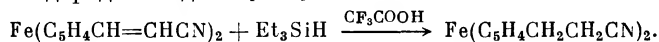
Так же легко протекают реакции циклоприсоединения к винилферроценам дигалогенкарбенов с образованием производных циклопропанов [233а] и железокарбонильных комплексов α,α-дибромкетонов с образованием производных циклопентанона [233б].

Гидроборирование винилферроцена протекает с высокой степенью селективности: после окисления перекисью водорода в щелочной среде образуется только β-оксиэтилферроцен (выход 86%) [234].



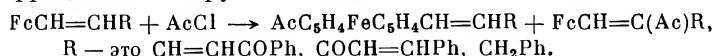
Стирол в аналогичных условиях образует смесь продуктов присоединения по обоим направлениям — α- и β-оксиэтилбензол. Направление присоединения определяется местом наибольшей стабилизации положительного заряда в 4-центровом переходном состоянии.

Чрезвычайно легко протекает реакция ионного гидрирования производных винилферроцена [240, 235]. Дивинильное производное ферроцена, содержащее акцепторные группы в β-положении к ферроценовому ядру, 1,1'-бис-(2-циановинил)ферроцен, гидрируется в этих условиях с образованием 1,1'-бис-(2-цианоэтил)ферроцена гораздо лучше, чем тетралином над Pd или водородом над Pt [240].



Фотолиз ферроценилолефинов $\text{FcCR}=\text{CH}_2$ в спиртовых растворах протекает через образование FcC^+RMe , который при реакции с растворителем превращается в $\text{FcCRMeOR}'$ [235а].

При ацилировании ферроценовых аналогов хальконов хлористым ацетилом наряду с образованием продуктов замещения в циклопентадиенильном кольце наблюдается также замещение водорода у углерода, связанного с ферроценильной группой [236]:

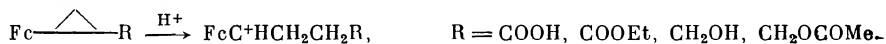


Механизм реакции не установлен.

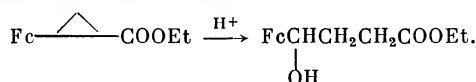
Изучена стереохимия протонирования $\text{FcCR}=\text{CMePh}$ и депротонирования образующихся при этом ферроценилалкильных катионов [236a].

в. Раскрытие трехчленного цикла в ферроценилциклопропанах

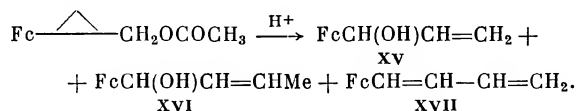
Производные ферроценилциклопропана, в отличие от соединений бензольного ряда, под действием кислот, например полифосфорной кислоты, раскрывают трехчленный цикл с образованием катиона $\text{FcC}^+\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{R}$, который далее претерпевает ряд превращений [237]:



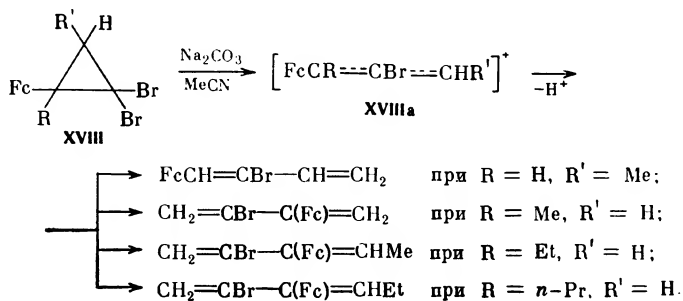
Так, карбоэтокси(ферроценил)циклопропан образует эфир β -окси- β -ферроценилмасляной кислоты:



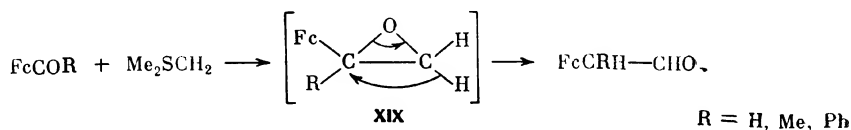
Ацетат ферроценилциклопропилкарбинола в тех же условиях дает непредельные соединения (XV—XVII).



Трехчленный цикл в дибромферроценилциклопропанах (XVIII) раскрывается под действием карбоната натрия при нагревании в ацетонитриле, этаноле или в воде [238, 239] с элиминированием брома и образованием ферроценилаллильного катиона XVIIIa, который далее депротонируется и превращается в олефины различного строения [239]:



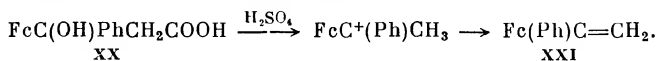
Под действием диметилсульфонийметилида ацилферроцены превращаются в ферроценилацетальдегиды [240]. Реакция протекает через промежуточное образование эпоксипроизводного (XIX) и последующее региоспецифическое раскрытие трехчленного цикла по направлению, определяемому наибольшей стабильностью интермедиата, имеющего положительный заряд на углеродном атоме.



Раскрытие кольца происходит в очень мягких условиях (при -15°C в растворе диметилсульфоксида).

г. Дегидратационное декарбоксилирование производных β -окси- β -ферроценилпропионовых кислот

Дегидратационное декарбоксилирование характерно для α -разветвленных β -оксикислот. Дериватографическое изучение β -окси- β -ферроценилгидрокоричной кислоты, $\text{FcC}(\text{OH})\text{PhCH}_2\text{COOH}$, (XX) показало [241], что разложение кислоты с выделением одной молекулы воды и одной молекулы углекислого газа происходит уже при 112°C (обычно β -оксикислоты разлагаются при более высокой температуре). Необычайно легко протекает реакция дегидратационного декарбоксилирования кислоты XX в растворе ацетона при добавлении 10%-ной H_2SO_4 :



1,1-Ферроценил(фенил)этилен (XXI) образуется с количественным выходом при комнатной температуре за 2—3 часа, в то время как фенильные аналоги превращаются в неопределенные соединения с выходом 50% в течение 5 час. при 98°C . Промежуточно образующийся из соединения XX катион $\text{FcC}^+(\text{Ph})\text{Me}$ стабилизирован ферроценильной и фенильной группами.

β -Окси- β -ферроценилмасляная кислота реагирует труднее, чем β -окси- β -ферроценилгидрокоричная кислота. Катион $\text{FcC}^+\text{MeCH}_2\text{COOH}$ декарбоксилируется за сутки на 40% с образованием FcC^+Me_2 . Замена карбоксильной группы на карбалдоксильную не влияет на результат протонирования и разложения [242]. По данным ПМР-спектров концентрация катиона $\text{FcC}^+\text{MeCOOR}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et), образующегося при растворении $\text{FcCMe}=\text{CHCOOR}$ в CF_3COOH , уменьшается со временем за счет образования FcC^+Me_2 . При разложении водой из реакционной массы выделяют $\text{FcCMe}=\text{CH}_2$, а также образующиеся при его алкилировании катионом FcC^+Me_2 соединения $\text{FcCMe}_2-\text{CH}_2-\text{CFc}=\text{CH}_2$ и $\text{FcCMe}_2\text{CH}=\text{CFcMe}$.

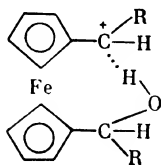
Б. ПОЛУЧЕНИЕ α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Источниками α -ферроценилкарбениевых ионов в растворе являются α -алкенилферроцены, аллильные производные ферроцена и α -оксиалкил(арил)-ферроцены. Алкенилферроцены, $\text{FcCR}=\text{CR}'\text{R}''$, образуют карбениевые ионы в результате протонирования по β -углеродному атому при действии сильных кислот [243], аллильные производные ферроцена $\text{FcCH}_2\text{CH}=\text{CRR}'$ — путем отрыва гидрида от α -углеродного атома солями триарилкарбения [244—246]. Однако наиболее общим методом генерирования α -ферроценилкарбениевых ионов в растворе является действие сильных минеральных и карбоновых кислот или солей триалкил- или (триарил)карбения на α -оксиалкилферроцены. При этом желтая окраска карбинолов изменяется на ярко-красную (цвет ферроценилкарбениевого иона, FcC^+H_2 , и алкилзамещенных ионов) или зеленую, синюю и даже черную (в случае арилзамещенных карбениевых ионов).

Прямое образование α -ферроценилизобутильного катиона наблюдалось в ПМР-спектрах при взаимодействии ферроцена с изобутилальдегидом в CF_3COOH [168a].

В растворах сильных кислот ферроценилкарбениевые соли, как правило, устойчивы достаточно длительное время. Это позволяет изучать их спектральные характеристики (ИК-, УФ-, ^1H и ^{13}C ЯМР-, ЯГР- и ЭПР-спектры), проводить измерение констант устойчивости pK_{R^+} и измерять теплоты образования.

Поведение дикарбинолов ферроценового ряда в растворах кислот неоднозначно. Большинство диолов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHROH})_2$ ($\text{R}=\text{H}$, Me , Ph , $i=\text{Pr}$) при растворении в серной [247—249] или трифторуксусной [183] кислоте образуют монокатионы, в которых по данным ИК-спектров существует внутримолекулярная водородная связь (полоса в районе 3300 см^{-1}) [247].



Мостиковые эфиры диолов при растворении в CF_3COOH также дают моно-катионы [183].

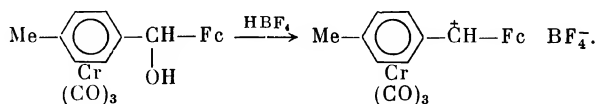
В более кислых средах (10% SbF_5 в FSO_3H) при -60°C 1,1'-бис-(диметилтоксиметил)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OH})_2$, образует дикатион, устойчивый в течение 24 час. при -30°C [250]. При комнатной температуре дикатион неустойчив.

Биферроценильный диол, $[\text{PhCH}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-]_2$, образует в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре дикатион, ПМР-спектр которого очень схож со спектром моноферроценильного катиона FcC^+HPh [251]. В то же время монокатион $\text{FcC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{HPh}$ разлагается уже при -15°C .

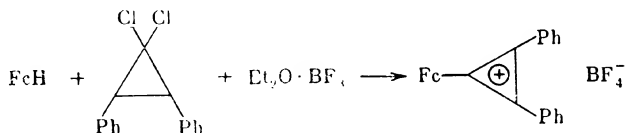
В работах [235а, 252] сообщается о генерировании ионов карбеня при фотолизе винилферроценов и эфиров α -оксиалкилферроценов в спиртовых растворах.

Высокая стабильность многих карбениевых ионов позволяет выделять их в твердом состоянии в виде солей с комплексными анионами. По данным ЭПР-спектров все выделенные соли диамагнитны [253, 254].

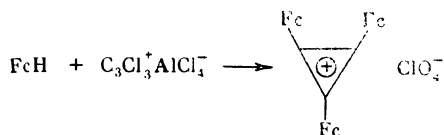
Устойчивый на воздухе ферроценилкарбениевый ион, содержащий фенильную группу, комплексно-связанную с хромтрикарбонилем, был выделен в виде соли с тетрафторборатом [254а]:



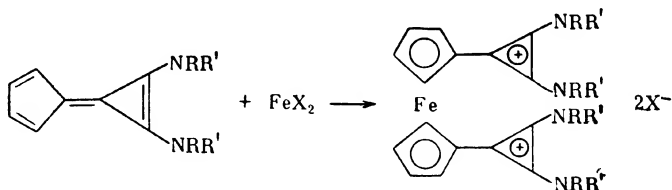
Кроме обычных ферроценилкарбениевых ионов ациклической структуры $\text{FcC}^+\text{RR}'$ описано также несколько примеров ферроценилкарбениевых ионов, в которых положительный заряд находится в циклической системе, непосредственно связанной с ферроценильной группой. При взаимодействии ферроцена в хлористом метиле с 3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропаном в присутствии эфира трехфтористого бора получают тетрафторборат дифенилферроценилциклопропена [255, 256]:



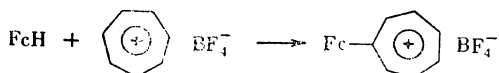
Тетрахлоралюминат трихлорциклопропена реагирует с эквимольным количеством ферроцена в хлористом метиле, образуя катион триферроценилциклопропена, выделенный в виде перхлората [257]:



Дикатион 1,1'-бис-циклопропенилферроцена получен из соответствующего фульвена и солей Fe^{2+} [257a]:



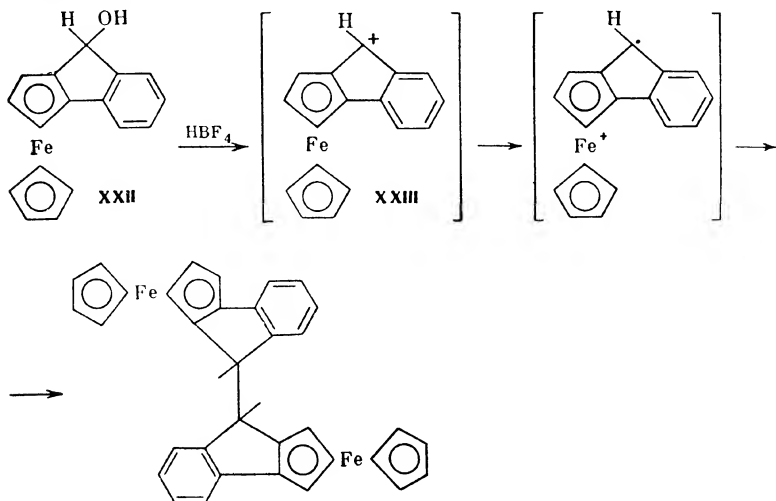
Тетрафторборат ферроценилтропилия образуется при действии тетрафторбората тропилия в ацетонитриле на ферроцен [255]:



Описанные катионы имеют повышенную по сравнению с обычными органическими катионами циклопропения и тропилия стабильность, что связано с участием ферроценовой системы в делокализации положительного заряда.

Ряд новых α -ферроценилкарбениевых ионов получен в виде промежуточных продуктов реакций раскрытия циклопропанового, тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и оксатиоланового колец в 2-ферроценил-2-метилциклопропенкарбоновой кислоте, 2-ферроценилтетрагидрофуране, 2-ферроценилтетрагидропиране и 2-ферроценилоксатиолане-1,3 соответственно в среде CF_3COOH или H_2SO_4 [257б].

Дегидратация оксипроизводного бензопенталенового комплекса железа XXII под действием HBF_4 в уксусном ангидриде не привела к желаемому карбениевому иону бензопенталеновой структуры XXIII [258]:



Соли ферроценилкарбениевых ионов — ярко окрашенные твердые вещества. Большинство солей нерастворимы в эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, почти все растворимы в хлористом метиле, ацетоне и метаноле. Растворимость некоторых тетрафторборатов ферроценилкарбениевых ионов в хлороформе объясняется наличием координационно-связанных молекул эфиров (диэтилового эфира, тетрагидрофурана), в растворах которых эти соли были получены [258a]. Очень хорошо растворимые соли содержат по данным

спектров ПМР до восьми молекул эфира на одну молекулу катиона. Гидрохлориды ферроценилхлорметанов $\text{FcC}^+\text{RR}' \cdot \text{HCl}_2$ не гидролизуются при действии воды и, как правило, хорошо растворимы в воде. Перхлорат триферроценилметила не растворяется в воде и также не гидролизуются. Феррихлориды [259] и тетрафенилбораты [260] фенилферроценилкарбения разлагаются в растворах ацетона водой до карбинолов. Соли *n*-диметиламинозамещенных фенилферроценилкарбениевых ионов более устойчивы к гидролизу — при встряхивании с водой не гидролизуются, и только при более длительных контактах с водой (3—4 часа) $\text{FcC}^+\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{BPh}_4^-$ переходит в соответствующий карбинол [260].

При хранении в течение 3—5 суток соли α -алкил- α -ферроценилкатионов, $\text{FcC}^+\text{MeCH}_2\text{R}$, превращаются в исходные карбинолы $\text{FcC}(\text{OH})\text{Me}(\text{CH}_2\text{R})$, алкены $\text{FcCMe}=\text{CHR}$ и димерные алкены $\text{FcCMe}(\text{CH}_2\text{R})\text{CH}=\text{CFcCH}_2\text{R}$ [261]. Соли фенилферроценилкарбения, содержащие в фенильном кольце диметиламиногруппу, при хранении более устойчивы, чем незамещенные соединения [260]. Перхлорат триферроценилкарбения $\text{Fc}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ устойчив достаточно длительное время, а его гидрохлорид $\text{Fc}_3\text{C}^+\text{HCl}_2^-$ хранится только в отсутствие влаги. Все перхлораты при нагревании воспламеняются, иногда со взрывом.

При протонировании комплекса этинилферроцена с платиной $(\text{Me}_2\text{PhP})\text{ClPtC}\equiv\text{CFc}$ действием HPF_6 в растворе $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ образуется комплекс, для которого на основании данных спектров ПМР предложено строение $[(\text{Me}_2\text{PhP})\text{ClPtC}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Fc}]^+\text{PF}_6^-$ [261a]. Подобная структура предполагает, что Pt^{2+} стабилизирует ионы карбения в большей степени, чем ферроценильная группа.

В. СВОЙСТВА α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Реакции с нуклеофильными реагентами

Соли триферроценилкарбения реагируют с нуклеофильными реагентами аналогично трифенилхлорметану [262, 263]:

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции
$\text{Fc}_3\text{C}^+\text{X}^-$	RMgX	Fc_3CR ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}, \text{CHMe}_2, \text{CMe}_3$
	<i>n</i> -BuLi	Fc_3CBu
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$	$\text{Fc}_3\text{CC}_5\text{H}_5$
	RONa	Fc_3COR ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$
	LiAlH_4	Fc_3CH
	NaCN	Fc_3CCN

Изучена кинетика просоединения нуклеофилов к ферроценилкарбениевым ионам FcC^+HR ($\text{R} = \text{Fc}$ и *p*- MeOC_6H_4) [263a].

Гидрохлориды диферроценилкарбения и фенилдиферроценилкарбения реагируют с цикlopentadiенидом натрия аналогично солям триферроценилкарбения, а при взаимодействии диферроценилкарбения с фениллитием и фенилмагнибромидом получают продукт алкилирования (фенилдиферроценилметан) и продукт сдвигания (симметричный тетраферроценилэтан) [4]. *n*-Диметиламинофенилферроценилкарбений легко реагирует с карбанионами (с ацетоном в щелочной среде, с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром) с образованием $\text{FcCHRC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -*p* ($\text{R} = \text{CH}_2\text{COMe}, \text{CH}(\text{COMe})_2$ и $\text{CH}(\text{COMe})\text{COOEt}$) [264].

Соли триферроценил- и фенилдиферроценилкарбения взаимодействуют с диазометаном с образованием 1,2,2-триферроценилэтилена в первом случае

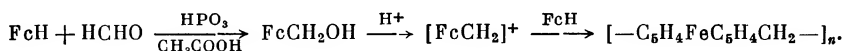
и смеси 1-фенил-2,2-диферроценилэтилена и 1-фенил-1,2-диферроценилэтилена — во втором [265]. Реакции солей ферроценилкарбения с аммиаком, аминами и цианистым натрием являются методами синтеза соответствующих аминов $\text{FcCRR}'\text{—NR}''\text{R}'''$ и нитрилов $\text{FcCRR}'\text{—CN}$ [140, 141]. Пиридин и пиперидин образуют при этом соли N-замещенных пиридинов [254, 261] и пиперидинов [260], более устойчивых при хранении, чем исходные соли карбения. Аналогично реагируют с пиперидином соли *n*-ферроценилтрифенилкарбения [260a]. Устойчивость образующихся N-пиперидинов зависит от природы заместителя R в фенильном кольце ($p\text{-FcC}_6\text{H}_4$)($p\text{-RC}_6\text{H}_4$)PhC— $\text{—NC}_5\text{H}_{10}$. С диметиланилином реакция не идет.

6. Реакции электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях

Описаны многочисленные реакции электрофильного замещения ферроценилкарбениевыми ионами водорода в ароматических соединениях. Соли фенил- и дифенилферроценилкарбения в очень мягких условиях алкилируют диметиланилин в пара-положение [260, 266], однако тетрафторборат *n*-диметиламинодифенилферроценилкарбения при нагревании с диметиланилином восстанавливается с выходом 60% до *n*-диметиламинодифенилферроценилметана [267].

Образование производных диферроценилметана $\text{Fc}_2\text{CRR}'$ — продуктов конденсации ферроцена или ферроценилкарбинола с альдегидами и кетонами в присутствии минеральных кислот [73, 268, 269] или кислот Льюиса [270] — является результатом алкилирования ферроцена промежуточным ионом карбения $\text{FcC}^+\text{RR}'$. Аналогичные продукты — *gem*-диферроценилалканы — могут быть получены из алкилферроценов [271, 272].

Поликонденсация иона α -этилферроценилкарбения, образующегося при диссоциации α -этилферроценилтетрафторбората в нитроэтаноле, приводит к ферроценилметиленовым полимерам с сильно разветвленной структурой [273, 274]. Полимеры получают в результате алкилирования ионами карбения соседних молекул. Так же можно объяснить образование в некоторых реакциях конденсации ферроцена и его производных продуктов полимерного характера. Если конденсацию ферроцена с альдегидами или кетонами проводить в уксусной кислоте или диметоксиметане в присутствии HPO_3 [275], HCl [276] или кислот Льюиса (ZnCl_2 , AlCl_3) [38, 277, 278], то реакция не останавливается на стадии диферроценилметана, а протекает более глубоко, при этом получают ферроценилметильные полимеры:



Такие же полимеры ¹ образуются, если гидролиз хлористого диметилкарбоэтоксиметилферроценилметиламмония проводить в жестких условиях (нагревание с HPO_3 в ледяной уксусной кислоте) [275].

В условиях высокой температуры и низких концентраций кислых катализаторов ферроценилкарбинолы также продукты полимеризации, содержащие ферроценилметильные цепочки [279—281]. Аналогично ведут себя простые эфиры карбинола, которые являются промежуточными продуктами указанной выше поликонденсации [282].

Расщепление ферроцена под действием хлористого алюминия в различных растворителях также приводит к полимерным продуктам [283], которые состоят из цепочек циклопентилферроцена. Полимеры образуются при замещении промежуточным α -ферроценил-1-циклопентилкарбениевым ионом

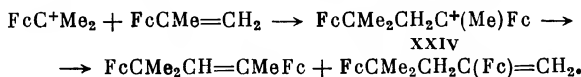
¹ См. также описанную в разделе II конденсацию N,N-диметиламинометилферроцена под действием ZnCl_2 в HCl .

(продуктом расщепления ферроцена в условиях синтеза) соседних молекул ферроцена. Одновременно протекает и другая реакция этого катиона — получение ион-радикала и его сдвигание, так как одновременно с полимерными продуктами был выделен и димер — дициклопентилдиферроцен [283—286]. Мономерные производные циклопентилферроцена, синтезированные в этих условиях, описаны в работе [286а].

Возможно, что образование фенилферроценовых полимеров, наблюдаемое Лорковским при действии хлористого алюминия на *n*-анизилферроцен [287], также протекает путем замещения ароматического кольца промежуточным катионом, хотя автор считает, что полимеризация носит радикальный характер.

в. Присоединение к олефинам

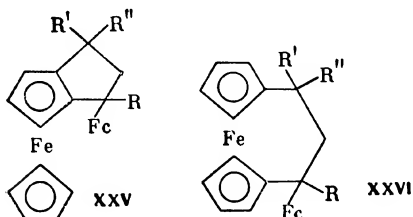
α -Ферроценилкарбениевые ионы легко алкилируют двойную связь винилферроценов. При разложении водой раствора изопропенилферроцена, FcCMe=CH_2 , [176] или диметилферроценилкарбинола, FcCMe_2OH [280] в серной кислоте было выделено соединение, которое считали продуктом восстановительной димеризации промежуточного диметилферроценилкарбениевого иона — 2,3-диферроценил-2,3-диметилбутаном. Более подробное изучение этой реакции показало, что структура димера установлена неверно и продуктами превращения диметилферроценилкарбениевого иона в кислой среде являются два изомерных олефина, которые образуются в результате алкилирования исходного олефина катионом карбения [288, 289]. Соотношение изомеров зависит от условий разложения реакционной массы.



Катион XXIV был выделен в виде соли с тетрафенилборат-анионом при растворении изопропенилферроцена или 2,4-диферроценил-4-метилпентена, $\text{FcCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Fc})=\text{CH}_2$, в уксуснокислом растворе NaBPh_4 [290]. При растворении этой соли в ацетоне, тетрагидрофуране, пиридине или диметиланилине образование димерных олефинов протекает почти количественно [290].

Аналогичные диферроценовые олефины получены при разложении сернокислых растворов диметилферроценилкарбинола, FcCMe_2OH [288], при взаимодействии изопропенилферроцена с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ в хлористом метиле [291], при длительном хранении (в течение 3—5 суток) солей диалкилферроценилкарбения [261], при гашении раствора метил(циклопропил)ферроценилкарбениевого иона в трифторуксусной кислоте большим избытком водного раствора карбоната натрия [292], а также наряду с другими продуктами при взаимодействии ферроценилалкильных ионов с циклопентадиеном [9]. Синтез 1,3-диферроценил-1-бутена, FcCH=CHCHMeFc , дегидратацией метилферроценилкарбинола в кислых условиях, описанный выше (см. раздел IV) [186, 192], происходит в результате алкилирования винилферроцена — первичного продукта превращения карбинола — метилферроценилкарбением.

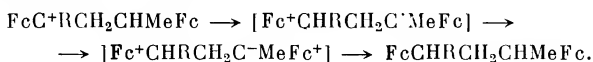
Димерный карбениевый ион XXIV при определенных условиях наряду с линейными олефинами дает продукты гомо- XXV и гетероаннулярной циклизации XXVI.



Такие циклические соединения были выделены из растворов винилферроцена в 90%-ной муравьиной кислоте [293], при взаимодействиях ацилферроцена с метилмагниййодидом [227, 228] и диметилферроценилкарбениевого иона с циклопентадиеном [9], при действии бромистого водорода в уксусной кислоте на изопропенилферроцен (одновременно образуются продукты восстановительной димеризации) [294], при действии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ в хлористом метиле на изопропенилферроцен [291], при растворении тетрафенилбората катиона XXIV в нитрометане или в ацетонитриле [290], при гашении раствора метил(циклопропил)ферроценилкарбениевого иона в трифторуксусной кислоте раствором карбоната натрия [292], при разложении растворов $\text{FcC}(\text{Me})=\text{CHCOOR}$ в трифторуксусной кислоте [242].

Направление превращения катиона XXIV зависит от растворителя и связано с его основностью. В более основных растворителях (тетрагидрофуране, ацетоне, пиридине) происходит отрыв протона от катиона, что ведет к образованию изомерных олефинов. Менее основные растворители (нитрометан, ацетонитрил) не способны к отрыву протона, и стабилизация катиона происходит за счет внутримолекулярного алкилирования ферроцена карбеноидным атомом углерода.

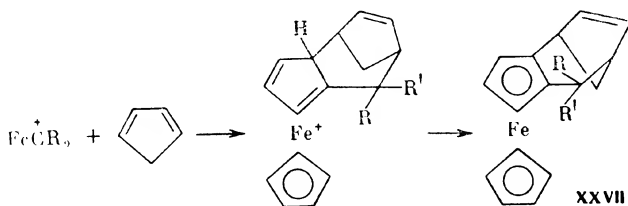
Из растворов катионов α -ферроценилалкил- α -ферроценилкарбения, $\text{FcC}^+\text{RCH}_2\text{CHMeFc}$, полученных растворением олефинов $\text{FcCHRCH}=\text{CMeFc}$, $\text{FcCHRCH}_2\text{CFc}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}$, Me) в серной кислоте, а также из сернокислотных растворов диметилферроценилкарбинола или изопропенилферроцена после разложения водой выделен α, γ -диферроценилалкан $\text{FcCHRCH}_2\text{CHMeFc}$ [288]. Образование алкана протекает только в разбавленной кислоте. Для его получения предложен механизм двухстадийного одноэлектронного переноса:



Продуктов сдвайвания промежуточного радикала не обнаружено.

г. Реакции циклоприсоединения

При взаимодействии ферроценилкарбениевых ионов с сопряженным диеном — циклопентадиеном — происходит 1,4-присоединение с образованием циклических продуктов XXVII; аналогичная реакция описана для хлорметилферроцена (см. раздел I) [9, 10].



Одновременно образуется изопропенилферроцен (при $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$) и продукты присоединения к нему диметилферроценилкарбениевого иона — биядерные олефины и циклические соединения XXV и XXVI, а также олигомерные соединения.

Формально ферроценилкарбениевые ионы можно представить в виде металлокомплексных фульвенов [295], которые в реакции Дильса—Альдера являются 2π - или 4π -аддендами, а реакцию образования можно рассматривать как $(6\pi+4\pi)$ -циклоприсоединение диена к карбениевому иону в фульвеноидной форме с последующим отрывом протона [296]. Реакция протекает стереоспецифично. Структура образующегося аддукта установлена на основании данных спектров ПМР и рентгеноструктурного анализа [296, 297].

д. Реакция фрагментации α -ферроценилкарбениевых ионов

Карбениевые ионы типа $\text{FcC}^+\text{RCH}_2\text{CX}_3$ обнаруживают аномально легкий разрыв связи $\text{C}—\text{CX}_3$. При растворении тетрафенилбората метил-(2-ферроценил-2-метилпропил)ферроценилкарбения $[\text{FcC}^+\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Fc}] [\text{BF}_4]$ в трифторуксусной кислоте в спектре ПМР обнаружены сигналы только катиона FcC^+Me_2 [290]. Точно так же не найдено сигналов катионов $\text{FcC}^+\text{RCH}_2\text{CR}'\text{MeFc}$ в спектре ПМР растворов, полученных при растворении соответствующих карбинолов $\text{FcCR}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CR}'\text{MeFc}$ в трифторуксусной кислоте [291]. Димерные катионы очень быстро и количественно диссоциируют до моноядерных FcC^+Me_2 и FcC^+RMe .

Аналогичной фрагментации с образованием FcC^+Me_2 подвергаются и моноферроценильные катионы $\text{FcC}^+\text{RCH}_2\text{X}$ при $\text{X}=\text{CPh}_3$. При $\text{X}=\text{CMe}_3$, CH_2Ph и $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OxH}$ -р исходные карбениевые ионы устойчивы и не изменяются даже при нагревании в течение двух часов при 55°C [291].

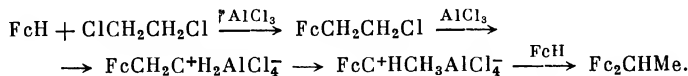
В спектрах ПМР мостиковых ферроценов XXV и XXVI при растворении их в CF_3COOH также фиксируется только катион FcC^+Me_2 [290, 291] т. е. при растворении в трифторуксусной кислоте протекает реакция, обратные образованию соединений XXIV, XXV и XXVI из FcC^+MeR .

Катион $\text{FcC}^+(\text{CMe}_3)_2$, генерируемый растворением $\text{FcC}(\text{OH})(\text{CMe}_3)_2$ в трифторуксусной кислоте, нестабилен и не фиксируется в спектре ПМР [298]. Вместо него в растворе присутствуют катионы FcC^+Me_2 и $\text{FcC}^+\text{Me}(\text{CMe}_2\text{CMe}_3)$, получающиеся в результате фрагментации и перегруппировки первоначального катиона (см. схему на с. 292). При разложении растворов из реакционной массы выделены $\text{FcC}(\text{OH})\text{Me}_2$ и $\text{FcC}(=\text{CH}_2)\text{CMe}_2\text{CMe}_3$ соответственно. Катион $\text{FcC}^+\text{Me}(\text{CMe}_2\text{CMe}_3)$ также неустойчив и, в свою очередь, подвергается перегруппировкам и фрагментации²: в результате расщепления связи $\text{C}—\text{CMe}$ происходит отрыв группы CMe_3 и образование $\text{FcCMe}=\text{CMe}_2$, который в кислой среде превращается в катион $\text{FcC}^+(\text{Me})\text{CHMe}_2$.

Фрагментация γ -ферроценилкарбениевых ионов в растворах сильных кислот с элиминированием олефинов и образованием устойчивых α -ферроценилметильных катионов описана в работе [298a].

е. Перегруппировки α -ферроценилкарбениевых ионов в более термодинамически стабильные катионы

Алкилирование ферроцена дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия [299—301] приводит к смеси двух изомеров: 1,1- и 1,2-диферроценилэтана. Аномальный продукт реакции — 1,2-изомер — образуется в результате перегруппировки промежуточного β -карбениевого иона в более устойчивый изомерный α -катион:

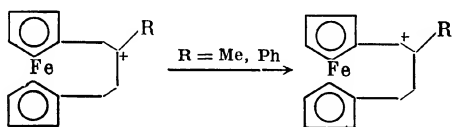


Перегруппировка β -ферроценилкарбениевых ионов в α -катионы в ряде случаев может быть зафиксирована с помощью спектров ПМР. При растворении третичного (ферроценилметил)диметилкарбинола, $\text{FcCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$, в концентрированной серной кислоте при 10°C образуется ферроценилизопропилкарбениевый ион $\text{FcC}^+\text{H}(\text{CHMe}_2)$, идентичный с катионом, полученным из ферроценилизопропилкарбинола $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CHMe}_2$ [302]. Перегруппировка осуществляется в результате 1,2-гидридного сдвига. Аналогичный процесс с образованием $\text{FcC}^+(\text{CHPh}_2)_2$ наблюдается при растворении $\text{FcCH}_2\text{CPh}_2\text{OH}$ в трифторуксусной кислоте при 5°C [302].

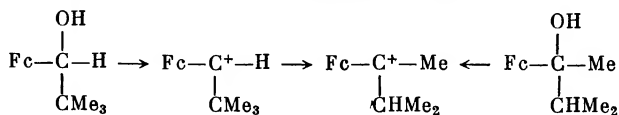
Ионизация [4]ферроценофан-7-олов и протонирование [4]ферроценофан-7-онов в водной H_2SO_4 приводит к соответствующим [4]ферроценофан-7-

² Результаты перегруппировки более подробно изложены в разделе V.В.е.

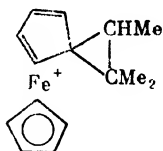
карбокатионам [302а, б]. Устойчивость катионов зависит от природы заместителя R у карбениевого атома углерода. При R=H или D 7-карбокатионы устойчивы, а при R=Me или Ph по данным спектров ПМР происходит перегруппировка 7-карбокатионов в изомерные 6-карбокатионы, получаемые также при ионизации [4]ферроценофан-6-олов [302а]:



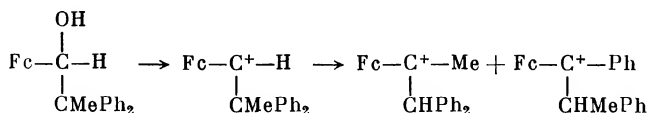
Образование термодинамически более стабильных ионов карбеня наблюдалось также при перегруппировке α -ферроценилкарбениевых ионов. Так, третичный катион $\text{FcC}^+\text{R}(\text{CHR}'_2)$ является более стабильным, чем вторичный $\text{FcC}^+\text{H}(\text{CR}_3)$: при растворении в трифторуксусной кислоте ферроценил-(*трет*-бутил)карбинола $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CMe}_3$ и метил(ферроценил)изопропилкарбинола $\text{FcCMe}(\text{OH})\text{CHMe}_2$ образуется один и тот же катион [303]:



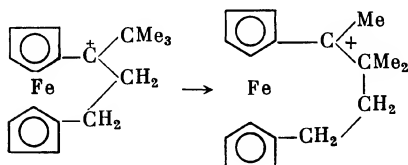
Перегруппировка вторичного катиона $\text{FcC}^+\text{H}(\text{CMe}_3)$ в третичный $\text{FcC}^+(\text{Me})\text{CHMe}_2$ протекает на 100% при 70° С в течение 2 час.; промежуточным состоянием перегруппировки является спироцикл



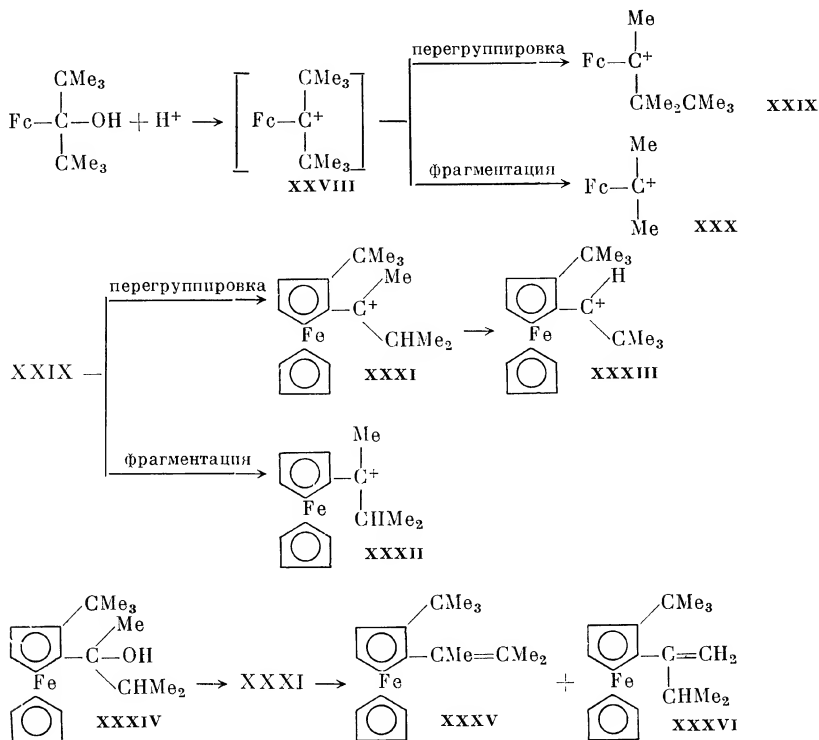
1-Ферроценил-2,2-дифенилпропанол-1, $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CMePh}_2$, дает в аналогичных условиях смесь двух третичных катионов [303] с преобладанием первого изомера:



Изучение перегруппировки третичных катионов $\text{FcC}^+\text{RCMe}_3$ во вторичные $\text{FcC}^+(\text{Me})(\text{CMe}_2\text{R})$ [304] методом ЯМР показало увеличение скорости этой реакции с ростом размера заместителя R. Если при R=H и Et перегруппировка при комнатной температуре количественно протекает в течение нескольких дней (при нагревании на водяной бане — в течение часа), то катион с R=*i*-Pr при 35° С перегруппировывается за 2 часа, а с R=*i*-Bu — в течение минуты. Очень быстрая перегруппировка наблюдается для мостикового катиона — при растворении карбинола в CF_3COOH методом ПМР в растворе можно обнаружить только продукт перегруппировки:



Более сложные превращения претерпевает катион, генерируемый в растворе трифторуксусной кислоты из 2,2,4,4-тетраметил-3-ферроценилпентанола-3, $\text{FcC}(\text{CMe}_3)_2\text{OH}$, [298]:

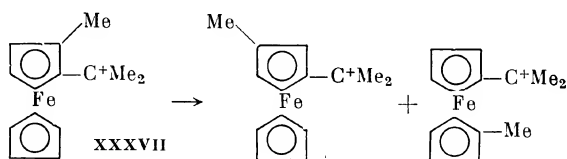


В спектре ПМР карбинола $\text{FcC}(\text{CMe}_3)_2\text{OH}$ в трифторуксусной кислоте катион **XXVIII** не наблюдается, поскольку он быстро подвергается перегруппировке в катион **XXIX** или фрагментации с образованием катиона **XXX**. В свою очередь, неустойчивый катион **XXIX** в течение 15 мин. при 33°C перегруппировывается в катион **XXXI**. Одновременно образуется и продукт фрагментации — катион **XXXII**.

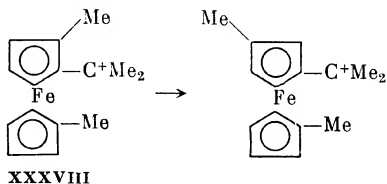
Третичный катион **XXXI** относительно устойчив, но при нагревании до 65°C медленно перегруппировывается в термодинамически более устойчивый вторичный катион **XXXIII**; перегруппировка заканчивается за 8 час. Движущей силой последней перегруппировки считают дестабилизирующее влияние алкильных групп в положении 2 кольца вследствие пространственных препятствий.

Образование катиона **XXXI** было зафиксировано спектрами ПМР и сравнением этих спектров со спектрами катиона, полученного из соответствующего карбинола **XXXIV**. При нейтрализации раствора катиона **XXXI** выделено два изомерных олефина: **XXXV** и **XXXVI**. Карбинол **XXXIV** и олефины **XXXV** и **XXXVI** при растворении в кислоте дают один и тот же катион **XXXI**.

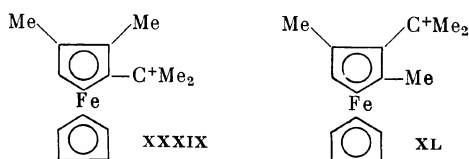
Интересные межкатионные обменные перегруппировки α -ферроценилалкильных катионов протекают в замещенных в положении 2 цикlopentadiенильного кольца производных ферроцена [305, 306]. 2-Метилзамещенный катион **XXXVII** перегруппировывается в смесь 3- и 1'-метилзамещенных изомерных катионов:



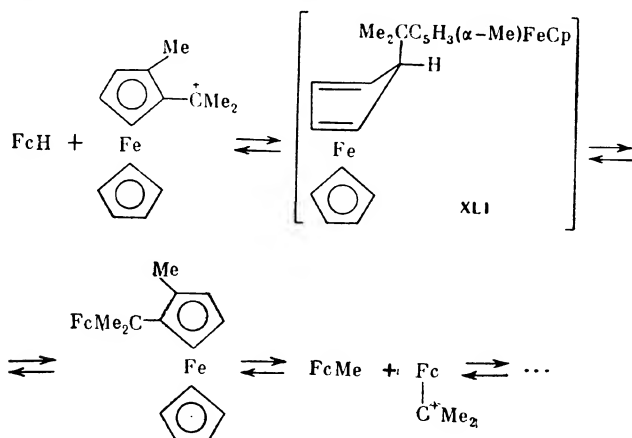
2,1'-Дизамещенный катион XXXVIII преобразуется в 3,1'-продукт перегруппировки:



По-видимому, механизм перегруппировки исключает миграцию C^+Me_2 -группы или α -метильной группы, так как 2,3- и 2,5-диметильные катионы XXXIX и XL не перегруппировываются даже в горячей трифторуксусной кислоте.



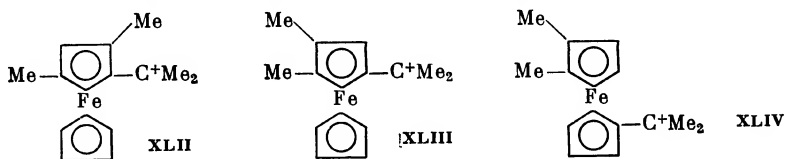
Перегруппировка протекает только в присутствии каталитических количеств ферроцена или алкилферроценов; тщательно очищенные исходные карбинолы в трифторуксусной кислоте образуют только неперегруппированные катионы XXXVII и XXXVIII. Для объяснения полученных результатов предполагается протекание равновесных реакций через промежуточное образование *экзо*-замещенного катиона (XLI).



Процесс, протекающий слева направо, представляет собой ряд последовательных реакций электрофильного замещения ферроцена и алкилферроценов α -ферроценилпропильным катионом по механизму рикошетного замещения.

Возможности протекания этих процессов подтверждаются изучением строения продуктов перегруппировки α -(метилферроценил)-катионов в при-

сутствии алкилферроценов. Например, катионы XL и XLII в присутствии 1,3-диметилферроцена образуют изомерный катион 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{Me}_2$. Катионы XXXIX, XLIII и XLIV в присутствии 1,2-диметилферроцена образуют равновесную смесь катионов XLIII и XLIV в соотношении 3 : 2.



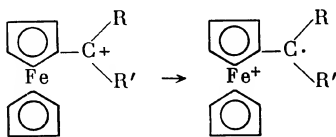
Предпочтительное образование β -изомеров во всех перегруппировках свидетельствует о большей стабилизации системы ферроценилалкильного катиона заместителем, находящимся в 3-положении по сравнению с заместителем в 1-положении.

Катионы типа FcC^+RPh ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) и $\text{Fc}_2\text{C}^+\text{H}$ не реагируют с ферроценом и алкилферроценами с образованием продуктов перегруппировки. Не происходит также обмена Me_2C^+ -группы между катионами ферроцена и рутеноценом, а также между аналогичными катионами рутеноцена и ферроценом [306].

ж. Изомеризация α -ферроценилкарбениевых ионов в катион-радикалы

Как указано выше, соли α -ферроценилкарбениевых ионов по данным спектров ПМР диамагнитны, и, следовательно, для них справедлива карбениево-ионная структура.

Однако в химии ферроцена известна целая серия реакций, для которых установлено, что они протекают через промежуточное образование α -ферроценилкарбениевых ионов, и конечными продуктами которых являются димерные соединения — производные 1,2-диферроценилэтана. Для объяснения механизма этой группы реакций предположено [307], что α -ферроценилкарбениевые ионы, образующиеся в качестве промежуточных соединений на первых стадиях, в определенных условиях способны превращаться за счет внутримолекулярного окисления—восстановления в катион-радикалы, которые далее в результате сдвигания приводят к производным 1,2-диферроценилэтана.

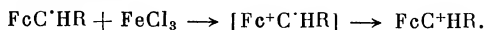


Подтверждением этого служит то, что продукты сдвигания всегда находятся в ферроцениевой форме. К числу реакций такого типа относятся конденсация ферроцена с альдегидами в присутствии сильных кислот (H_2SO_4 , HF), приводящая к производным 1,2-диферроценилэтана, $\text{FcCHR}-\text{CHRFc}$ [307—313], вместо ожидаемых по аналогии с бензолом производных диферроценилметанового ряда. В этих же условиях (действие концентрированной серной кислоты) протекает димеризация ферроценилкарбинола [307] до 1,2-диферроценилэтана. Образование продуктов сдвигания отмечено при восстановлении бензоилферроцена по Клемменсену [314]. При окислении на окиси алюминия фенилферроценилкарбинола до бензоилферроцена выделено также некоторое количество диастереоизомерных дифенилдиферроценилэтанов [173]. Аналогичные диастереоизомеры получают и при термическом

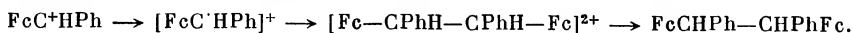
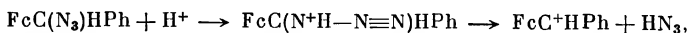
разложении тетрафенилбората фенилферроценилкарбеня в нитрометане ³ [254]. При действии серной кислоты или уксусного ангидрида в присутствии каталитических количеств серной кислоты на *o*-карбоксибензоилферроцен также происходит сдвигивание с образованием 3,3-диферроценил-3,3-дифталида [315]. Восстановительная димеризация при восстановлении цинковой пылью изучена для FcCHROH ($\text{R}=\text{ферроценил, цимантренил}$) [315а]. При электрохимическом восстановлении тетрафторбората триферроценилциклопропена образуется гексаферроценилдициклопропенил [315б].

Реакция α -(триметилсилил)бензилферроценов FcCHRSiMe_3 ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$) с эквимольным количеством хлорного железа в метаноле приводит к двум диастереомерам $\text{FcCHR}-\text{CHRFc}$ [316]. Количественно димеры получают действием HCl на эквимольную смесь силилферроценов и FcCHR(OMe) . Авторы работы полагают, что димеры образуются в результате сдвигивания не катион-радикалов, а соответствующих радикалов $\text{FcC}\cdot\text{HR}$ — продуктов взаимодействия α -ферроценилбензил-катионов с метанолом (подобно механизму реакции см. в гл. 15).

В работах [317, 318] рассматривается механизм некоторых реакций, осуществляющихся у α -углеродного атома, в которых предполагается паличие обратного процесса — превращение катион-радикала в ион карбеня (хлорное железо играет в этом процессе роль окислителя исходного радикала в катион-радикал):



Наконец, кислотно-каталитическое разрушение фенилферроценилкарбилизидов протекает необычно для азидов ароматического ряда [319—322]. Получающиеся среди других продуктов диастереоизомеры 1,2-дифенил-1,2-диферроценилэтана позволяют предположить, что разрушение протекает по схеме, предложенной для этих же диастереоизомеров при взаимодействии ферроцена с бензальдегидом в сильных кислотах.

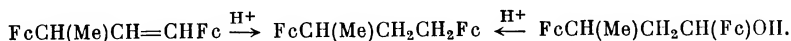


Процесс образования ион-радикала можно предотвратить, если проводить восстановление ферроценилметильного катиона цинковой пылью. Продуктом реакции в этом случае также будут димерные соединения, получающиеся в результате сдвигивания радикалов, но уже в восстановленной форме [52]: ферроценилкарбинол превращается в диферроценилэтан в растворе уксусной кислоты в присутствии бромистоводородной кислоты, если к нему добавлять цинковый порошок в первые 5 мин. после образования карбениевого иона. В дальнейшем выход димера снижается, так как карбениевый ион начинает вступать в реакцию электрофильного замещения водорода соседних молекул, что приводит к ферроценилметильным полимерам.

«Восстановительная димеризация» является общим методом получения симметричных диферроценилэтанов из α -оксиалкил(арил)ферроценов [323] и α -алкинилферроценов [225, 294]. Однако для производных ферроцена, имеющих алкильные (особенно метильные) группы у β -углеродного атома, наряду с получением продуктов сдвигивания в условиях «восстановительной димеризации» будут протекать реакции алкилирования карбениевыми ионами олефинов (см. раздел V.B.v). Например, ферроценилкарбинол, FcCH_2OH , при растворении в H_2SO_4 дает 1,2-диферроценилэтан [307], а изопропенилферроцен — (диферроценил)олефины [288, 289].

³ Авторы работы [254] полагают, что сдвигивание происходит не в результате изомеризации карбениевого иона до катион-радикала, а путем восстановления катиона в радикал при термоллизе тетрафенилборат-аниона.

В сильно кислой среде происходит восстановление 1,3-диферроценилалкенов, 1,3-диферроценилалкан-1-олов и 1,2-диферроценилэтиленов [323а]:



Механизм реакции включает протонирование олефина или ионизацию карбинола до соответствующего карбокатиона, превращающегося далее в свободный радикал путем переноса электрона от более удаленного атома железа. Перенос второго электрона от соседнего атома железа приводит к соответствующему аниону, легко подвергающемуся протонированию. Конечным результатом является восстановление С=С-связи и окисление обоих атомов железа до феррициниевой формы.

Для объяснения результатов пиролитического разложения ацетатов $\text{FcCH}(\text{OCOCH}_3)\text{CHCl}_2$ и кислотно-каталитического разложения карбинолов $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CX}_3$ под действием концентрированной серной кислоты, протекающих с выделением HOCI и образованием β -галоген- α -ферроценилэтиленов, $\text{FcCH}=\text{CX}_2$, была привлечена концепция образования промежуточных катион-радикалов [200].

В спектре ЯМР ^{13}C циннамоилферроцена, $\text{FcCOCH}=\text{CHPh}$, в серной кислоте не обнаружено сигналов в отличие от спектров других протонированных ацилферроценов [223]. Предположено, что отсутствие сигналов может быть следствием изомеризации протонированной по кислороду формы циннамоилферроцена в катион-радикал.

Интересно отметить, что возникающие при полярографическом восстановлении ферроценилкарбениевых ионов радикалы также димеризуются с образованием производных диферроценилэтанового ряда [249]. В противоположность этому, как известно, трифенилметильный катион восстанавливается полярографически до трифенилметана [324].

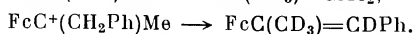
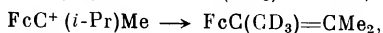
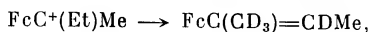
Восстановление ферроценилкарбениевых ионов до радикалов осуществляется также под влиянием электронной пары азота аминов (последние превращаются при этом в катион-радикалы аминия), поскольку среди продуктов взаимодействия солей карбения с аминами были обнаружены продукты сдвояивания [325].

Была сделана попытка зафиксировать катион-радикальную форму ферроценилкарбениевых ионов путем генерирования катионов в присутствии нитрозобензола [326, 327]. В спектре ЭПР раствора, полученного после добавления нитрозобензола в дегазированный раствор ферроценилкарбинолов в хлористом метиле при -20°C , обнаружен хорошо разрешенный триплет, обусловленный нитроксидными радикалами $\text{FcCHRN}(\dot{\text{O}})\text{Ph}$ (использование соли $[\text{FcC}^+\text{HR}]\text{BF}_4^-$ дает слабое разрешение сигнала). Полученные результаты не позволили, однако, сделать однозначный вывод о наличии катион-радикальной формы карбениевого иона.

3. Реакции Н/Д-обмена

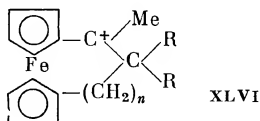
Протоны β -углеродных атомов ферроценилкарбениевых ионов в растворах дейтеротрифторуксусной кислоты подвергаются медленному Н/Д-обмену [304, 328]. Скорость обмена значительно ниже скорости вращения вокруг связи циклопентадиенильное кольцо— C_{exo} . В карбениевых ионах $\text{FcC}^+(\text{R})\text{Me}$ (XLV) обмен подвергается как протоны метильной группы, так и протоны группы R (α -протоны по отношению к положительно заряженному атому углерода). При $\text{R}=\text{H}$ протоны метильной группы не подвергаются Н/Д-обмену [329]. Скорость обмена протонов метильной группы возрастает с увеличением размера группы R [304, 328]: $\text{Me} < \text{Ph} < \text{Et} < \text{CH}_2\text{Ph} < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$ и фенил $< n$ -толил $\leq m$ -толил. Метиленовые протоны группы R (при $\text{R}=\text{Et}$, CH_2Ph) обмениваются значительно быстрее протонов метильных

групп. При разложении растворов катионов после обмена водным Na_2CO_3 происходит образование олефинов исключительно по правилу Зайцева:

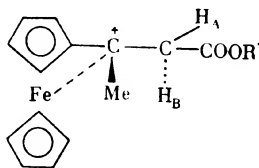


Механизм обмена включает медленное депротонирование катиона; основанием, отрывающим протон, является атом железа в момент наиболее благоприятной конформации, когда в результате вращения вокруг связи кольцо— C_{exo} атомы Fe и H окажутся в наибольшей близости. С ростом объема R вероятность такой конформации увеличивается, и это объясняет наблюдаемый ряд влияния R на скорость обмена. Вторая быстрая стадия обмена включает присоединение дейтерия к образовавшемуся алкену.

В мостиковых катионах XLVI ($\text{R}=\text{H}$ и Me) скорость обмена зависит от конформационной жесткости структуры. В случае жестких структур с $n=1$ и 2, когда метильная группа и атом железа практически не могут сближаться, обмен протонов метильных групп отсутствует. В более гибкой структуре с $n=3$ скорость обмена для катиона XLVI ($\text{R}=\text{H}$) близка к скорости обмена для катиона XLV.



При растворении β -ферроценилкроотоновой кислоты, $\text{FcC}(\text{Me})=\text{CHCOOH}$, в дейтеротрифторуксусной кислоте дейтерий присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ стереоселективно с образованием $\text{FcC}^+\text{MeCHDCOOH}$ [241]. В спектре ПМР полученного катиона сигнал от CHD группы постепенно исчезает вследствие изотопного обмена, облегчаемого электроноакцепторным влиянием карбоксильной группы. Скорости изотопного обмена диастереотопных протонов метиленовой группы в $\text{FcC}^+\text{PhCH}_2\text{COOH}$ равны [241], вероятно, вследствие практически одинакового стереохимического влияния ферроценила и фенила. В катионах $\text{FcC}^+\text{MeCH}_2\text{COOR}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me, Ph) диастереотопные протоны химически неэквивалентны [242]: дейтерий присоединяется преимущественно в положение более экранированного протона H_A :



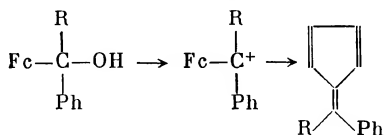
Если свежеприготовленный раствор $\text{FcCHMeCH}_2\text{COOR}$ в CF_3COOH сразу разложить водой, возвращенный продукт будет содержать $\sim 50\%$ дейтерия в положении H_A (H_B). Дейтерированный алкен $\text{FcCMe}=\text{CDCOOEt}$ в CF_3COOH присоединяет протон также в положение H_A , и при разложении водой свежеприготовленного раствора исходное вещество вернется без изменения, т. е. селективно будет отщепляться тот же протон H_A [242].

Таким образом, α -алкилферроцены реагируют с электрофильными агентами по *экзо*-положению; депротонирование катионов происходит аналогичным образом. Приближенная оценка изотопного эффекта для элиминирования из положения H_A ($K_\text{H}/K_\text{D} \approx 6 \div 7$) показывает, что его величина ближе к величинам изотопных эффектов при бимолекулярном элиминировании E_2 ($K_\text{A}/K_\text{D} = 5 \div 10$), чем при мономолекулярном элиминировании E_1 ($K_\text{H}/K_\text{D} = 1,5 \div 3$) [330].

и. Распад α -ферроценилкарбениевых ионов до фульвенов

Наряду с реакциями, типичными для арилкарбениевых ионов, существует ряд превращений, характерных только для ионов α -ферроценилкарбения, которые обусловлены структурными особенностями и наличием атома металла в молекуле.

Одной из таких характерных реакций является способность ферроценилкарбениевых ионов легко разрушаться (несмотря на легкость образования и высокую устойчивость) с разрывом железо-углеродных связей и образованием фульвенов. Так, карбокатионы, образующиеся из фенилферроценилкарбинолов в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты [259, 266] или в подкисленном водном растворе ацетонитрила [266а], легко разрушаются в течение нескольких минут с образованием фульвенов.



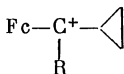
Изучена кинетика образования 6,6-диарилпентафульвенов при распаде ферроценилдиарилкарбинолов в подкисленном водном растворе ацетонитрила [2266]. При исследовании распада дифенилферроценилкарбинола был выделен промежуточный продукт реакции — феррихлорид карбения, $\text{FcC}^+\text{Ph}_2\text{FeCl}_4^-$.

Соли арилферроценилкарбения (феррихлориды, перхлораты, гидрохлориды) и триферроценилкарбения в присутствии концентрированной соляной кислоты также разрушаются до фульвенов [254, 259, 331]. Наблюдалось разрушение ферроценовой системы до фульвеновой и при действии света на растворы солей α -ферроценилкарбениевых ионов в ацетоне [260].

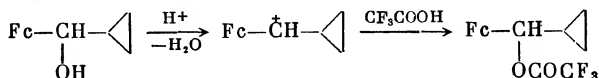
Подобное разрушение ферроценовой системы является общим свойством соединений, имеющих положительный заряд на атоме, соседнем с циклопентадиенильным кольцом ферроцена (см. гл. 5).

к. Свойства ферроценил(циклопропил)метильных катионов

При растворении ферроценил(циклопропил)карбинолов, $\text{FcCR}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{OH}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$), в сильных протонных кислотах получают катионы ферроценил(циклопропил)алкилов, $\text{FcC}^+\text{R}(\text{C}_3\text{H}_5)$, устойчивые в растворах достаточно длительное время [292].



По данным спектров ПМР положительный заряд локализован главным образом на ферроцене. Структура продуктов, образующихся при разложении растворов катионов в кислотах, зависит от природы заместителя R [292]. При $\text{R}=\text{H}$ общая структура молекулы сохраняется более чем на 90%; основным продуктом реакции является трифторацетат исходного карбинола, $\text{FcCH}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{OCOCF}_3$.



При $\text{R}=\text{Ph}$ более чем на 90% протекает раскрытие трехчленного цикла с образованием $\text{FcCPh}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$. При $\text{R}=\text{Me}$ получают сложную смесь соединений, образующихся в результате сохранения и раскрытия цикла. Основными продуктами первичного превращения являются сложный не-

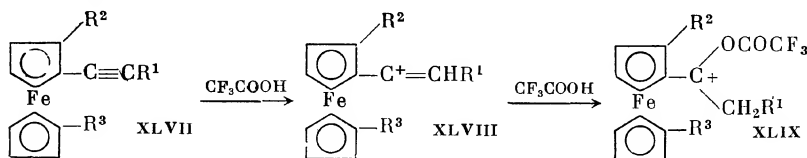
предельный эфир $\text{FcCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ и винилферроцен, $\text{FcC}(\text{C}_3\text{H}_5)=\text{CH}_2$; последний при алкилировании исходным катионом дает $\text{FcCMe}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}^+\text{Fc}(\text{C}_3\text{H}_5)$. Биядерный катион способен к ряду превращений: раскрытие цикла с образованием $\text{FcCMe}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CFc}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$, депротонирование до $\text{FcCMe}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CH}=\text{C}(\text{Fc})(\text{C}_3\text{H}_5)$, внутримолекулярное гомо- и гетероаннулярное электрофильное замещение, приводящее к мостиковым ферроценам, описанным в разделе V.B.B.

Из этих данных следует, что способность $\text{FcC}^+\text{R}(\text{C}_3\text{H}_5)$ к раскрытию цикла увеличивается в ряду $\text{H} < \text{Me} < \text{Ph}$, т. е. чем больше положительный заряд на карбениевом атоме углерода, тем большая подача электронов от циклопропанового кольца требуется для делокализации этого заряда и тем слабее сила связи $\text{C}-\text{C}$ в кольце.

При $\text{R}=\text{CMe}_3$ стабильность катиона $\text{FcC}^+(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CMe}_3$ низкая [304]. При растворении исходного карбинола в CF_3COOH происходит быстрое раскрытие цикла (период полураспада 10 мин.) с образованием вторичного катиона $\text{FcC}^+(\text{CMe}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$, который затем очень медленно (за 50 час. при комнатной температуре) перегруппировывается (на 25%) в термодинамически более стабильный $\text{FcC}^+\text{MeCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$.

л. Ферроценилвинильные катионы

α -Ферроценилвинильные катионы промежуточно образуются при электрофильном присоединении к ферроценилалкинам и при сольволитических реакциях ионизации замещенных ферроценилэтиленов [332—333a]. Прямое наблюдение винильных катионов в растворе возможно только в случае пространственного экранирования высокореакционного α -углеродного атома. Методом ПМР было установлено [334, 335], что при растворении в CF_3COOH при -10°C ферроценовых алкинов XLVII, имеющих в α -положении циклопентадиенильного кольца или у β -этинильного атома углерода разветвленную *трет*-бутильную группу, образуются соответствующие винильные катионы XLVIII. Полученные катионы неустойчивы и в течение нескольких минут превращаются в более стабильные трифторацетоксикарбениевые ионы XLIX.



XLVII—XLIX	R^1	R^2	R^3	XLVII—XLIX	R^1	R^2	R^3
а	H	H	H	д	Me	H	H
б	H	<i>t</i> -Bu	H	е	Me	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
в	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	ж	CPh_3	H	H
г	<i>t</i> -Bu	H	H				

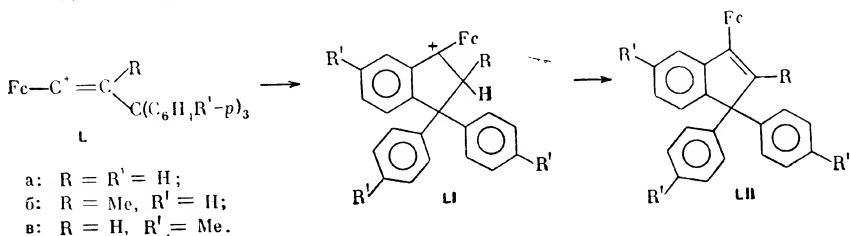
Заместитель у β -этинильного атома углерода более эффективно, по сравнению с заместителями в положениях 2- и 1'-циклопентадиенильных колец, экранирует реакционный центр, повышая стабильность и время жизни катионов XLVIII, которые возрастают в ряду: $\text{XLVIIIa} \leq \text{XLVIIIд} < \text{XLVIIIв} < \text{XLVIIIе} < \text{XLVIIIг}$.

β -Метилзамещенный катион XLVIIIд имеет более короткое время жизни в растворе, чем β -*трет*-бутильный катион XLVIIIг, и при растворении ал-

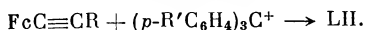
кина XLVIIд в CF_3COOH в спектре ПМР наблюдается только катион XLIXд. В то же время ди(*трет*-бутил)замещенный алкин XLVIIе, дающий в CF_3COOH два диастереомерных катиона XLVIIIе, реагирует с растворителем с образованием XLIXе очень медленно.

Из данных спектров ПМР следует, что протоны метиленовой группы ферроценилвинильных катионов неэквивалентны вследствие затруднения вращения вокруг связи цикlopентадиенильного кольца с карбокатионным центром [334]. Поскольку вакантная орбиталь катионного центра ортогональна π -орбиталям цикlopентадиенильного кольца, стабилизация винильного катиона осуществляется за счет прямой подачи α -электронов железа на катионный центр [333].

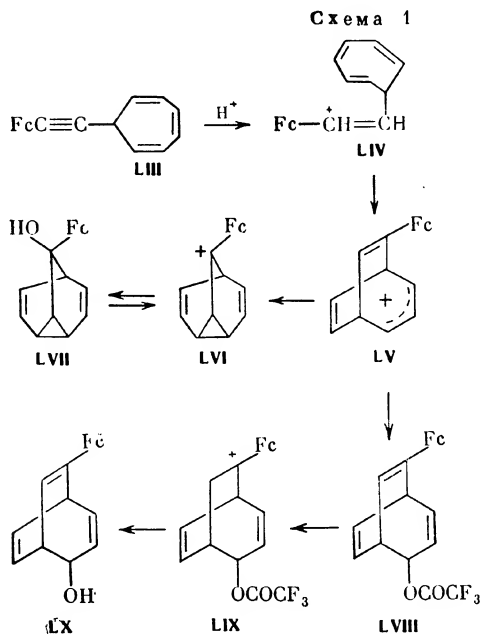
β -(Триарилметил)винильные катионы ферроцена L легко вступают в реакцию внутримолекулярной циклизации с образованием производных индена LI. Протонирование XLVIIж сопровождается образованием циклического катиона, который после разложения реакционной массы превращается в производное индена LIIа [335].



Индены LIIа—в образуются также при обработке этинил- или пропирил-ферроцена тетрафторборатами трифенилметила или три-*n*-толилметила:

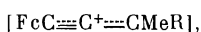


Более сложные превращения (см. схему 1) претерпевает ферроценилвинильный катион, замещенный циклогептатриеном [336]. При растворении

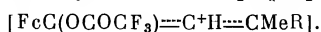


7-ферроценилэтинилциклогептатриена (LIII) в трифторуксусной кислоте образуется винильный катион LIV, который атакует двойную связь семичленного цикла, превращаясь в аллильный бициклический катион LV. Далее катион LV реагирует по двум направлениям: 1) в результате внутримолекулярного присоединения к ферроценилвинильной группе превращается в 9-ферроценил-9-барбаралил катион (LVI), который при гидролизе дает 9-ферроценилбарбаралол-9 (LVII), и 2) присоединяет CF_3COO^- , образуя 4-трифторацетокси-7-ферроценилбицикло[3.2.2]нонатриеп-2,6,8-ол-4 (LVIII), который при протонировании дает 4-трифторацетокси-7-ферроценилбицикло[3.2.2]нонадиен-2,6-ил-7 катион (LIX). Гидролиз катиона LIX приводит к 7-ферроценилбицикло[3.2.2]нонатриен-2,6,8-олу-4 (LX).

При растворении ацетиленовых карбинолов $\text{FcC}\equiv\text{CC}(\text{Me})(\text{R})\text{OH}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Fc) в CF_3COOH получают аллильные (мезомерные с пропаргильными) катионы



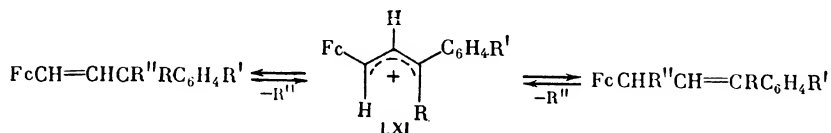
которые очень быстро присоединяют молекулу растворителя, превращаясь в более устойчивые трифторацетоксиналлильные катионы [335]



При разложении растворов с высокими выходами образуются $\text{FcCOCH}=\text{CMeR}$.

м. Ферроценилаллильные катионы

Ферроценилаллильные ионы LXI образуются в результате отрыва протона от винил- или аллилферроценов при действии кислот, NaBF_4 в уксусном ангидриде, NaBPh_4 в уксусной кислоте или Ph_3CBF_4 в хлористом метиле на производные этилена, содержащие ферроценильные и бензильные группы $[\text{FcCH}=\text{CHCR}''\text{RC}_6\text{H}_4\text{R}']$, где $\text{R}''=\text{H}$, OH и OMe или ферроценилметильные и арильные группы $[\text{FcCHR}''\text{CH}=\text{CRC}_6\text{H}_4\text{R}']$, где $\text{R}''=\text{H}$, OH и OMe [337—341a], а также $\text{FcCH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{R}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me) [341b].



При $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ катион LXI является промежуточным продуктом при синтезе $\text{FcCHMeCH}=\text{CHPh}$ из $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHPh}$ и MeMgJ [227].

При отрыве протона от олефинов катион LXI в принципе может образовываться в двух конформациях — *цис*, *транс*- и *транс,транс*-строения — вследствие высокого барьера вращения вокруг углерод—углеродных связей. Вероятно, в основном реализуется *транс,транс*-структура [246].

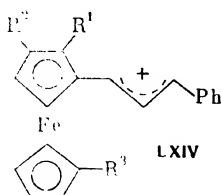
Соли катиона LXI представляют собой твердые, устойчивые при комнатной температуре соединения, очень гигроскопичные, разлагающиеся при действии кислорода, влаги и температуры [244, 246]. При взаимодействии катиона LXI с метилатом натрия в метаноле с почти количественным выходом ($>90\%$) образуется смесь эфиров $\text{FcCH}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R}$ (LXII) и $\text{FcCH}=\text{CHCH}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ (LXIII). Соотношение изомеров зависит от природы R и характеризует распределение положительного заряда в аллильном катионе: при $\text{R}=\text{H}$ первый изомер образуется с выходом $\sim 88\%$. Поскольку взаимных превращений между изомерами под действием метилата натрия не происходит, можно считать, что их образование протекает в кинетически контролируемых условиях, а соотношение в реакционной смеси характеризует их кинетическую устойчивость. Во всех случаях вклад канонической структуры LXIa превышает вклад структуры LXIб [244, 246], т. е. кинетическая стабильность катиона LXIa выше, чем катиона LXIб.



Аналогичный вывод следует и из анализа спектров ПМР катиона LXI ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{H}$) [337].

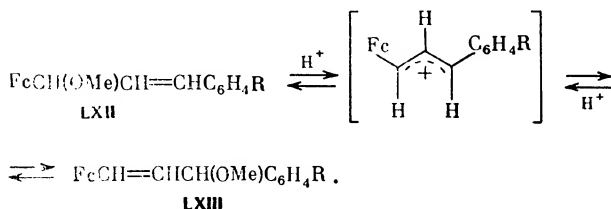
В то же время указывают, что в ферроценилаллильных катионах, не содержащих фенильных групп, положительный заряд локализован на аллильном α -углеродном атоме $\text{FcCH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HR}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me) [3416].

При взаимодействии катионов LXIV, содержащих акцепторные ацетильные группы в ферроценовом ядре, с метилатом натрия в метаноле количественно выделяют смесь изомеров $\text{RCH}=\text{CHCH}(\text{OMe})\text{Ph}$ и $\text{RCH}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}$ (R — ацетилзамещенная ферроценовая группа), в которой, в отличие от катиона LXI ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) с незамещенной ферроценильной группой, преобладает первый изомер (60—65%). Из этого следует, что ацетильная группа в 1-, 2- и 1'-положениях молекул ферроцена понижает способность ферроцена к делокализации положительного заряда.



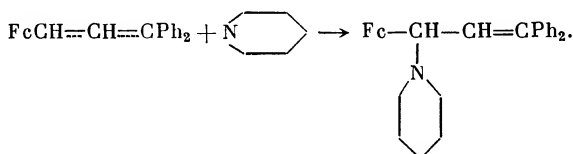
R ¹	R ²	R ³
H	H	Ac
H	Ac	H
Ac	H	H

При подкислении метанольных растворов эфиров LXII и LXIII быстро устанавливается равновесие между обоими изомерами, не изменяющееся со временем [338, 340].



Переходное состояние равновесия близко к аллильному катиону LXI. Скорость установления равновесия в сильной степени определяется природой заместителя R , а положение равновесия от R практически не зависит. Изомер LXIII во всех случаях термодинамически более стабилен, в смеси его содержится несколько больше, чем изомера LXII (при $\text{R}=\text{H}$ содержание изомера LXIII составляет $60 \pm 2\%$) [338].

При действии диметиланилина аллильные катионы LXI ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, Fc) реагируют как типичные α -ферроценилкарбениевые ионы — атака происходит по углеродному атому, связанному с ферроценильной группой. В результате образуются производные $\text{FcCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{CH}=\text{CPhR}$ [337, 339]; при $\text{R}=\text{Fc}$ диметиланилин присоединяется к третичному атому углерода с образованием $\text{FcCPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{CH}=\text{CHFc}$ [339]. Катион $\text{FcC}^+\text{HCH}=\text{CPh}_2$ алкилирует пиперидин по атому азота, образуя 1,1-дифенил-3-ферроценил-3-(N -пиперидил)пропен [337].



Однако действие нуклеофилов на катионы $\text{FcCH}=\text{CHC}^+\text{HR}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me) приводит к замещению исключительно по аллильному α -углеродному атому без перегруппировки: при гидролизе образуются $\text{FcCH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{R}$, при метанолизе — $\text{FcCH}=\text{CHCH}(\text{OMe})\text{R}$, а тиосалициловая кислота дает $\text{FcCH}=\text{CHCHRSC}_6\text{H}_4\text{COOH-}o$ [3416].

Г. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Кинетическая устойчивость

Кинетика процессов, протекающих через промежуточное образование ферроценилкарбениевых ионов на стадии, определяющей скорость реакции, была изучена на многочисленных реакциях сольволиза сложных эфиров ферроценилкарбинолов [342—347а] и этанолиза хлорметилферроцена и α -хлорэтилферроцена [3, 11, 348]. Был изучен сольволиз ацетатов ферроценилкарбинола [343], гомо- и гетероаннулярных замещенных метил(ферроценил)карбинолов [342, 346], пространственно затрудненных карбинолов $\text{FcC(R)}(t\text{-Bu})\text{OH}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me , Et , $i\text{-Pr}$, $t\text{-Bu}$, CH_2CMe_3) и $\text{FcCMe}(i\text{-Pr})\text{OH}$ [347], карбинолов с гомо- и гетероаннулярными метиленовыми мостиками [344]. Было показано, что сольволиз ацетатов протекает по механизму S_N1 с разрывом связи Alk-O и образованием в качестве промежуточных продуктов α -ферроценилкарбениевых ионов [343]. Оказалось, что скорости сольволиза ацетатов карбинолов ферроценового ряда близки скоростям сольволиза ацетата трифенилкарбинола (скорости сольволиза ацетатов трифенилкарбинола, ферроценилкарбинола и метил(ферроценил)карбинола относятся как 1 : 0,63 : 6,7). Из этих данных был сделан вывод, что α -ферроценилкарбениевые ионы по своей устойчивости приближаются к трифенилкарбениевому иону, высокая стабильность которого хорошо известна ($pK_R^+ = -6,63$).

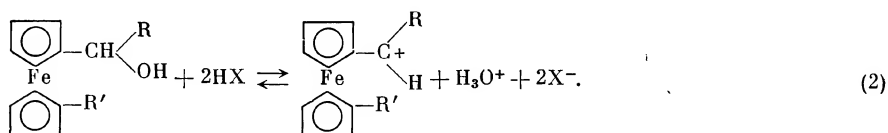
Результаты, полученные при изучении кинетики этанолиза α -ферроценилэтилхлорида, также указывают на высокую устойчивость α -ферроценилэтильного катиона. Этаноллиз α -ферроценилэтилхлорида протекает в 10^{14} раз быстрее, чем этаноллиз этилхлорида, в 10^8 раз быстрее, чем этаноллиз α -фенилэтилхлорида, и в 500 раз быстрее, чем этаноллиз тритилхлорида [11, 348].

Изучение кинетики гидратации $\text{FcC}\equiv\text{CH}$, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, $\text{FcCH}=\text{CH}_2$ и $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ в разбавленном этаноле, катализируемой 0,25%-ной H_2SO_4 , показало, что реакция для первых трех соединений имеет первый порядок и приводит соответственно к ацетилферроцену, ацетофенону и метил(ферроценил)карбинолу; стирол в этих условиях не гидратируется [333]. Стадией, лимитирующей скорость, является протонирование кратной связи с образованием α -катиона. Относительные скорости реакции равны соответственно 1; 10^{-5} ; 0,11, что свидетельствует о большей способности ферроценильной группы к стабилизации положительного центра по сравнению с фенилом.

Между реакционной способностью ферроценилкарбениевых ионов как акцепторов гидрид-ионов в реакциях ионного гидрирования и их устойчивостью существует линейная корреляция. Изучение кинетики восстановления замещенных метил(ферроценил)карбинолов $\text{XC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$ ($\text{X}=\text{H}$, Cl , COOMe , CN) показало [206], что скорость реакции уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств гетероаннулярного заместителя. Это соответствует ряду падения устойчивости ионов карбения и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией данного процесса является взаимодействие между промежуточными ионами карбения и донором гидрид-иона — силаном [349].

б. Термодинамическая устойчивость

Термодинамическая стабильность ряда α -ферроценилкарбениевых ионов была определена путем количественного изучения равновесия ионизации ферроценилкарбинолов в водных растворах минеральных кислот:



В растворах концентрированных минеральных кислот α -оксисалкилферроцены полностью диссоциируют с образованием α -ферроценилкарбениевых ионов, как это следует из изменения температуры замерзания раствора ферроценилкарбинола в серной кислоте, анализа растворов ферроценилкарбинолов и α -алкенилферроценов в концентрированных кислотах методами ЯМР ^1H и ^{13}C и УФ-спектроскопии.

Измерение депрессии температуры замерзания раствора ферроценилкарбинола в серной кислоте показало наличие в растворе четырех ионов на одну молекулу карбинола: карбениевый ион, катион гидроксония и два бисульфат-аниона [350, 351]. Это доказывает, что процесс диссоциации карбинола протекает по уравнению (2).

Переход карбинолов в ионы карбения при растворении в кислотах сопровождается характерными изменениями в УФ- и ПМР-спектрах. Эти изменения обратимы и при разбавлении растворов исчезают. Образование катионов сопровождается исчезновением сигнала протона OH-группы в спектре ПМР и смещением в слабые поля сигналов протонов в α - и β -положениях замещенного и свободного циклопентадиенильных колец (подробно спектры ПМР рассмотрены в разделе V.Д.в) [248].

В УФ-спектрах ферроценилкарбениевые ионы имеют интенсивную полосу при 250—260 нм ($\epsilon \sim 10^4$) и менее сильную полосу в видимой области 380—450 нм ($\epsilon \sim 500$) [248, 352]. Спектры устойчивых в растворах кислот карбениевых ионов постоянны во всем интервале концентрации кислот, в котором происходит ионизация карбинолов. Спектр 2-ферроценилнорборана-2-ильного катиона изменяется с изменением концентрации серной кислоты [126], при этом в спектре появляется новая полоса, интенсивность которой растет со временем. Это свидетельствует об образовании нового катиона в растворе, и поскольку изменения обратимы, превращения не сопровождаются скелетной изомеризацией. Наиболее вероятно в данном случае образование дикатиона с протонированием по атому железа. В УФ-спектрах третичных катионов FcC^+Me_2 также наблюдается появление новых полос с ростом концентрации кислоты [126].

Анализ спектров катионов свидетельствует о том, что в растворах концентрированных кислот диссоциация карбинолов протекает нацело, а в разбавленных кислотах при промежуточных значениях кислотности растворов существует равновесие между ионом карбения и соответствующим карбинолом. Это позволяет количественно определять основность ферроценилкарбинолов в водных растворах кислот.

Константы равновесия (2) были определены в системах $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{HClO}_4) - \text{H}_2\text{O}$. Значения pK_{R^+} получены из линейных графиков зависимости $\lg[R^+]/[\text{RON}]$ от функции кислотности H_{R^+} . Относительные концентрации катиона и спирта были определены из спектрофотометрических данных. В табл. 7 приведены величины pK_{R^+} для α -ферроценилкарбениевых ионов. Растворы 1,1'-(α -оксизтил)ферроцена в серной кислоте оказались очень неустойчивы, и для этого карбинола оказалось невозможным определить значения pK_{R^+} [248].

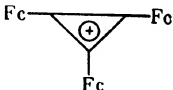
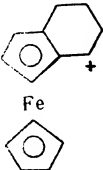
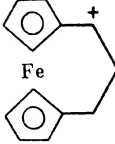
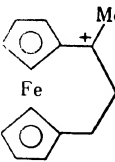
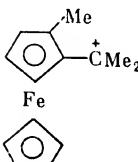
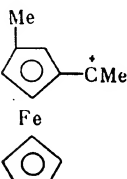
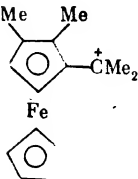
Таблица 7. Значения pK_{R+} для α -ферроценилкарбениевых ионов

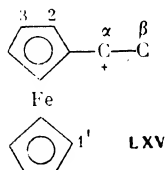
Катион			Растворитель	pK_{R+}	Литература
$RC_5H_4FeC_5H_4C^+R'R''$					
R	R'	R''			
H	H	H	H ₂ O—HClO ₄	—1,75	[353]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—1,28	[194, 354]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—1,49	[248]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,55	[249]
			H ₂ O—MeCN—H ₂ SO ₄	+0,49	[353]
Me	H	H	H ₂ O—HClO ₄	—0,86	[353]
n-Pr	H	H	H ₂ O—HClO ₄	—0,89	[353]
n-Bu	H	H	H ₂ O—HClO ₄	—1,05	[353]
CH ₂ Ph	H	H	H ₂ O—HClO ₄	—1,52	[353]
CH ₂ OH	H	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,74	[249]
H	Me	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,66	[354]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,65	[245]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,64	[248]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,1	[249]
			H ₂ O—HClO ₄	—0,92	[353]
Et	Me	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,13	[248]
CHMeOH	Me	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—1,75	[248]
Cl	Me	H	H ₂ O—HClO ₄	—3,39	[353]
Br	Me	H	H ₂ O—HClO ₄	—3,70	[353]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	—1,52	[248]
COOMe	Me	H	H ₂ O—HClO ₄	—5,27	[353]
CN	Me	H	H ₂ O—HClO ₄	—7,16	[353]
CH ₂ N ⁺ Me ₃	Me	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—10,2	[248]
H	Me	Me	H ₂ O—H ₂ SO ₄	—0,01	[194]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	0,00	[245]
Me	Me	Me	H ₂ O—H ₂ SO ₄	+0,72	[245]
H	Ph	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄	+0,4	[248, 354]
			H ₂ O—HClO ₄ —диоксан	—0,15	[140]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄ —EtOH	+0,1	[354]
H	Ph	t-Bu	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	—1,31	[355]
H	Ph	Ph	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —EtOH	+0,75	[354]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	+0,72	[355]
			H ₂ O—HClO ₄ —диоксан	+0,06	[140]
H	Fc	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —DMFA	+3,23	[270]
H	Fc	Ph	H ₂ O—HClO ₄ —диоксан	+3,15	[140]
H	Fc	Fc	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —DMFA	+4,67	[270]
			H ₂ O—H ₂ SO ₄	+5,77	[270]
H	p-MeOC ₆ H ₄	H	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	+1,37	[355]
H	p-MeOC ₆ H ₄	t-Bu	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	—0,88	[355]
H	p-MeOC ₆ H ₄	Ph	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	+1,58	[355]
H	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	+2,80	[355]
H	Ph	1-Адамантил	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	—0,76	[355]
H	p-MeOC ₆ H ₄	1-Адамантил	H ₂ O—H ₂ SO ₄ —MeCN	—0,64	[355]
			H ₂ O—MeCN (1:1) *	+5,4	[257]



* Величина pK_{R+} определена методом потенциометрического титрования.

Таблица 7 (продолжение)

Катион	Растворитель	pK_R+	Литера- тура
	$H_2O-MeCN (1:1) *$	+10	[257]
	$H_2SO_4-H_2O$	+0,2	[248]
	$H_2SO_4-H_2O$	-3,20	[248]
	$H_2SO_4-H_2O$	-2,52	[245]
	$H_2SO_4-H_2O$	-0,50	[245]
	$H_2SO_4-H_2O$	+1,10	[245]
	$H_2SO_4-H_2O$	+0,40	[245]



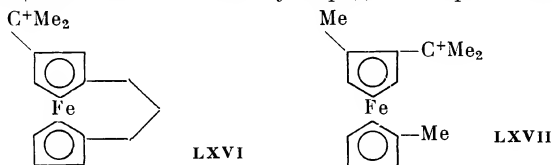
В ряду ферроценилкарбениевых ионов LXV сравнение величин pK_R^+ позволяет сделать следующие выводы:

1) Введение алкильных заместителей в свободное циклопентадиенильное кольцо повышает устойчивость соответствующих катионов. Электроноакцепторные заместители оказывают противоположный эффект; устойчивость понижается в ряду: $H < Cl \leq Br < COOMe < CN$ [353].

2) Накопление метильных заместителей у α -углеродного атома ведет к коммулятивному стабилизирующему эффекту. Влияние метильной группы, находящейся в различных положениях молекулы, на стабильность катиона уменьшается в ряду: $\alpha > 3 > 1' > \beta$; метильная группа в положении 2 циклопентадиенильного кольца, несмотря на донорные свойства, оказывает дестабилизирующий эффект. Указанное распределение стабилизирующего действия заместителя отражает распределение положительного заряда в молекуле катиона. Пониженная стабильность катиона $2-Me-1-Me_2C^+C_5H_3FeC_5H_5$ связана с пространственными препятствиями между Me - и C^+Me_2 -группами, что может повышать энергию конформации, в которой ион достигает максимальной стабильности [245]. Аналогичный вывод следует и из определения энергии барьера вращения вокруг связи $C_\alpha-C_{Cr}$ [359].

3) Разветвленные группы ($t=Bu$, 1-адамантил) у α -углеродного атома заметно дестабилизируют катион FeC^+RPh , несмотря на донорные свойства заместителя. Этот эффект связан с отклонением от копланарности фенильной группы и системы CrC^+ [355].

4) Из сравнения катионов LXVI и LXVII следует, что гетероаннулярный мостик повышает стабильность катиона больше, чем метильные группы, что может быть связано с отклонением циклопентадиенильных колец от копланарности и, как следствие этого, с увеличением перекрывания p -орбиталей экзациклического атома углерода с d -орбиталями железа [245].



5) Катионы, имеющие положительный заряд на гетероаннулярном трехчленном мостике, наименее устойчивы среди структурноподобных катионов [245, 248]. Это связано с невозможностью реализации конформации, при которой достигается наиболее полное взаимодействие d -электронов железа с p -орбиталями положительного атома углерода. Аналогичный эффект наблюдается и при изучении сольволиза соответствующих ацетатов [343].

Величины термодинамической устойчивости ферроценилметильных и трифенилметильных катионов имеют порядок, обратный величинам скоростей реакций межмолекулярного гидридного переноса при восстановлении карбинолов до углеводородов [209] и реакций ионного гидрирования карбонильной группы [229]. Эти результаты говорят о необоснованности оценки устойчивости карбениевых ионов на основании кинетических данных в аналогичных реакционных сериях в ферроценовом и бензольном рядах. Отсутствие корреляции между термодинамической и кинетической устойчивостью карбениевых ионов означает, что переходное состояние в первом случае имеет

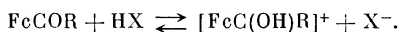
очень высокую энергию относительно энергии иона карбеня, что является отражением значительной перестройки связей и структуры при переходе от карбинола к карбениевому иону. Поэтому кинетические данные можно привлекать для решения проблемы строения карбениевых ионов с большой осторожностью.

Несоответствие данных об устойчивости ферроценилкарбениевых ионов, полученных различными методами (измерение скоростей реакций и констант равновесия), вряд ли можно считать неожиданным. Строгое количественное соотношение между устойчивостью ионов карбеня, установленной этими методами, наблюдается только внутри серии структурноподобных ионов. В ферроценовом ряду такая корреляция наблюдалась для сольволиза ацетатов ферроценилкарбинолов [346] и для реакции гидридного переноса от триэтилсилана к ферроценилкарбинолам [217].

Кроме ферроценового ряда подобная корреляция наблюдалась только между константами скоростей сольволиза диарилхлорметанов в спирте и величинами pK_{H^+} для равновесия диарилкарбинолов в серной кислоте [360].

Величины pK_{H^+} хорошо коррелируются с константами заместителей $\sigma_{p,m}$ и $\sigma_{p,m}^+$ (коэффициент корреляции 0,996) [349]. Большие значения реакционной константы ρ (от -10 до -7) свидетельствуют о высокой способности ферроценильного ядра к передаче влияния заместителя на сильный электронодефицитный центр.

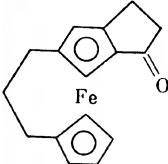
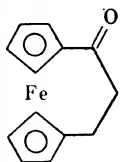
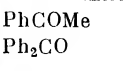
Количественная оценка основности ферроценилкетонов была проведена путем изучения их УФ-спектров в растворах кислот. При высоких концентрациях кислот протонирование протекает нацело, с уменьшением кислотности среды равновесие кетон \rightleftharpoons сопряженная кислота сдвигается влево.



Величины pK_a , характеризующие данное равновесие, являются термодинамическими характеристиками стабильности протонированных кетонов (основности кетонов). В табл. 8 приведены значения pK_a для кетонов ферроценового ряда и некоторых кетонов бензольного ряда для сравнения.

Из данных табл. 8 следует, что основность кетонов ферроценового ряда в $(2 \div 4) \cdot 10^3$ раз выше основности кетонов бензольного ряда. Введение в мо-

Таблица 8. Значения pK_a для ацилферроценов в H_2SO_4 при $25^\circ C$

Соединение	pK_a	Литература	Соединение	pK_a	Литература
$FeCOCH_3$	$-2,8$	[215, 361]		$-2,42$	[215]
$FeCOPh$	$-3,31$	[215]			
Fe_2CO	$-2,55$	[361]			
	$-2,42$	[215]			
$BrC_5H_4FeC_5H_4COMe$	$-3,97$	[215]		$-2,78$	[215]
$Fe(C_5H_4COMe)_2$	$-3,86$	[215]			
$EtC_5H_4FeC_5H_4COMe$	$-2,53$	[215]			
$1-MeCO-2-EtC_5H_3FeC_5H_5$	$-3,05$	[215]			
$1-MeCO-2-EtC_5H_3FeC_5H_4Me$	$-2,18$	[215]		$-6,15$	[361]
$NCC_5H_4FeC_5H_4COMe$	$-4,71$	[215]			
			$PhCOMe$	$-6,16$	[361]
			Ph_2CO		

лекулу второй ферроценовой группы приводит к небольшому увеличению основности, что объясняется эффектом «насыщения», а введение фенильной группы приводит даже к некоторому уменьшению величины pK_a .

Для гетероаннулярических замещенных кетонов наблюдается линейная зависимость между значениями pK_a и константами σ_x Гаммета с высоким коэффициентом корреляции ($r=0,9986$) [215]. Значения величин коэффициента корреляции r для σ_i и σ_p менее удовлетворительны (0,98 и 0,94), что свидетельствует о передаче полярного эффекта в основном по индуктивному механизму. Величина pK_a 1,1'-(α -оксотриметилен)ферроцена близка к pK_a $FeCO_2Me$ и меньше, чем для $EtC_5H_4FeC_5H_4COMe$, что объясняется выведением из плоскости кольца протонированной карбонильной группы и вследствие этого уменьшением стабилизации карбокатиона.

Сравнение величин pK_{R+} для ферроценилкарбинолов и pK_a для ферроценилкетонеров показывает, что корреляция в отношении влияния одинаковых заместителей на основность карбинолов и кетонов отсутствует [248]. Это может быть связано с существенно различной структурой ионизированных форм обоих рядов соединений. В частности, это является свидетельством того, что α -углерод в ряду карбинолов имеет более карбокатионный характер, чем в ряду кетонов.

Величины pK_a являются истинными термодинамическими константами равновесия протонирования кетонов, и отношение $[BH^+]/[B]$ ($[B]$ и $[BH^+]$ — концентрации основания кетона и его протонированной формы) почти не зависит от среды. Поэтому ацилферроцены могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов для построения шкалы кислотности Гаммета H_0 [215]. Для этой цели могут быть использованы и ферроценилкарбинолы, так как для них величина $d(\lg Q)/d(\% H_2SO_4)$, где $Q=[R^+]/[RON]$, постоянна в области концентрации кислоты, в которой определяются значения pK_{R+} [248]. Однако сравнение кетонов и карбинолов показывает, что кетоны являются более приемлемыми в качестве индикаторов [248]. Это может быть обусловлено различием в коэффициентах активности карбокатионов и протонированных кетонов.

Проведено калориметрическое изучение стабильности некоторых α -ферроценильных катионов и протонированных кетонов в серной кислоте [362]. Теплоты образования катионов и теплоты протонирования ацилферроценов определялись как разность между теплотами образования карбинолов (или кетонов) в 96,1%-ной серной кислоте и в четыреххлористом углероде. Полученные значения приведены в табл. 9. Результаты свидетельствуют о том, что теплоты образования карбениевых ионов являются гораздо менее чув-

Таблица 9. Относительные теплоты образования ΔH_{R+} ферроценилкарбениевых катионов и протонированных кетонов и некоторых родственных соединений бензольного ряда в 96,1%-ной серной кислоте [362]

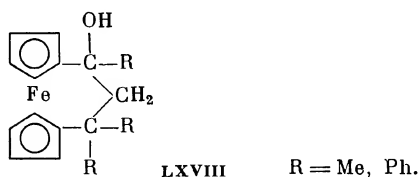
Источник катиона	ΔH_{R+} , ккал/моль	Источник катиона	ΔH_{R+} , ккал/моль
$FeCH_2OH$	$-29,6 \pm 0,5$	$FeCHO$	$-15,8 \pm 0,6$
$FeCHMeOH$	$-28,6 \pm 0,1$	$FeCOMe$	$-15,4 \pm 0,6$
$FeCHPhOH$	$-29,5 \pm 0,6$	$FeCOPh$	$-13,0 \pm 0,3$
$FeCH(OH)C_6H_4Me-p$	$-28,0 \pm 0,7$	$PhCHO$	$-9,24 \pm 0,23$
$FeCPh_2OH$	$-30,0 \pm 1,0$	$PhCOMe$	$-12,8 \pm 0,2$
Fe_2CHOH	$-51,7 \pm 1,6$	Ph_2CO	$-10,9 \pm 0,3$
Ph_2CHOH	$-20,5 \pm 1,2$		
$PhCH(OH)C_6H_4Me-p$	$-18,2 \pm 0,7$		
Ph_3COH	$-22,3 \pm 1,1$		

ствительными характеристиками влияния заместителя на стабильность катиона, чем величины pK_{R+} карбинолов и pK_a кетонов. Замещение водородов в α -карбениевых ионах на фенильные группы не оказывает стабилизирующего эффекта, метильный заместитель слегка дестабилизирует катион (в противоположность данным, полученным из величин pK_{R+}). В то же время вторая ферроценильная группа повышает стабильность катиона на 22 ккал/моль. Одна ферроценильная группа стабилизирует катион на 7,3 ккал/моль больше, чем три фенильные группы. Ферроценильная группа гораздо меньше влияет на теплоты протонирования кетонов, чем на теплоты образования катионов из карбинолов.

в. Конфигурационная стабильность

Стереохимия нуклеофильного замещения у хирального атома углерода в α -замещенных алкилферроценах, протекающего по механизму S_N1 , свидетельствует о высокой степени конфигурационной устойчивости промежуточного α -ферроценилкарбениевого иона [146, 149, 150, 181, 182, 342, 363—365a] (см., например, циклы превращений на с. 269).

При генерировании катионов из мостиковых карбинолов LXVIII (действием $AlCl_3$ или CF_3COOH) и последующем гидролизе получают спирты, диастереомерные исходным, т. е. реакции протекают с полным обращением конфигурации [365].



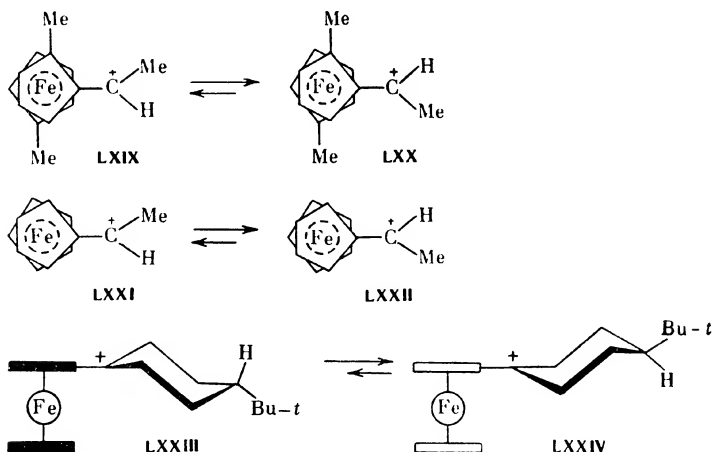
Оптически активный карбинол (+)-FcCH(OH)Ph при действии HBF_4 в эфире образует с высоким оптическим выходом соль $[(-)-FcC^+HPh][BF_4^-]$, которая выделена в твердом виде и является хиральным источником для синтеза многих оптически активных соединений с высокими оптическими выходами [148].

Оптическая активность карбениевых ионов в растворах медленно понижается, что связано с постепенной рацемизацией в результате вращения вокруг связи между экзоциклическим атомом углерода и циклопентадиенильным кольцом. Рацемизация является процессом первого порядка. На основании измерения скорости рацемизации катионов (+)-Fc—C⁺HMe и (—)-Fc—C⁺HMe в трифторуксусной кислоте определены термодинамические параметры процесса, характеризующие свободную энергию барьера вращения вокруг связи C—C_{sp} [329].

Эти данные могут быть получены также на основании изучения спектров ПМР хиральных катионов. При растворении в кислотах двух диастереомерных спиртов образуются два диастереомерных катиона, имеющих различные спектры ПМР. Спектры изменяются со временем, что свидетельствует о превращении одного изомера в другой до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Опыты в CF_3COOD показали, что не происходит H/D-обмена протонов в заместителе, связанном с положительно заряженным атомом углерода, т. е. изомеризация является результатом вращения вокруг C—C-связи, а не быстрого депротонирования катиона в винильное производное и столь же быстрого протонирования с образованием нового катиона [359]. Соотношение обоих изомерных катионов в положении равновесия, определяемое из спектров ПМР, зависит от их структуры и характеризует относительную термодинамическую стабильность каждого изомера.

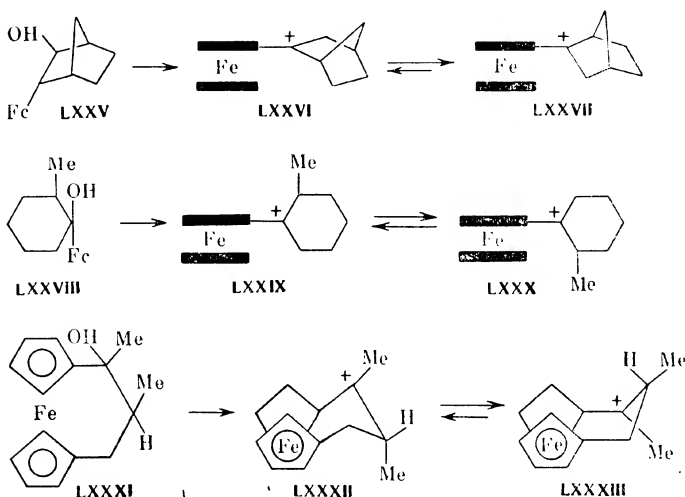
Была измерена скорость и вычислены термодинамические параметры превращений в приведенных ниже системах: LXIX—LXX, LXXI—LXXII

и LXXIII—LXXIV [329, 359, 366]. Полученные термодинамические данные приведены в табл. 10.



В равновесии $\text{LXXIX} \rightleftharpoons \text{LXX}$ изомер **LXX** более стабилен и присутствует в смеси в количестве $>97\%$ ($\Delta G^\circ > 8,6$ кДж/моль); катионы **LXXI** и **LXXII** имеют примерно одинаковую стабильность; изомер **LXXIV** преобладает в смеси с **LXXIII** ($>90\%$) ($\Delta G^\circ \approx 5,9$ кДж/моль). Свободная энергия для барьера вращения ΔG^\ddagger в катионе $\text{Fc}_2\text{C}^+\text{H} - 46,44$ кДж/моль, в $\text{Fc}_2\text{C}^+\text{Ph} - 53,14$ кДж/моль [140].

Изучено также свободное вращение и превращения катионов в термодинамически более стабильные конфигурации в системах, в которых карбениый углерод включен в цикл, связанный с ферроценильной группой (**LXXVI**—**LXXVII**, **LXXVIII**—**LXXX**), или в ферроценофановый мостик (**LXXXII**—**LXXXIII**) [359]:



В данных примерах кинетические измерения процессов изомеризации с помощью спектров ПМР не были проведены, но было показано, что менее напряженный изомер **LXXVII** преобладает в смеси ($>95\%$), хотя был получен из карбинола **LXXVI**. Карбинол **LXXVIII** образует равновесную

Таблица 10. Термодинамические параметры изомеризации некоторых ферроценилкарбениевых ионов

Равновесие	E , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль
$LXIX \rightleftharpoons LXX$	$88,7 \pm 2,0$	$86,2 \pm 2,0$ (81,5)	$-14,7 \pm 1,5$ (-22,2)
$LXXI \rightleftharpoons LXXII$	$84,0 \pm 2,0$	$81,5 \pm 2,0$	$-22,2 \pm 1,5$
$LXXIII \rightleftharpoons LXXIV$	$69,4 \pm 2,0$	$66,9 \pm 2,0$	$-17,7 \pm 1,5$

Примечание. Термодинамические параметры (E , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger) определены из спектров ПМР [359, 366]. Величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , приведенные в скобках, получены из данных по скорости рацемизации оптически активных катионов [329].

смесь катионов LXXIX и LXXX, присутствующих в одинаковых количествах.

Аналогичное поведение наблюдается для карбинолов $FeC(OH)PhCHMePh$. Изомеризация катиона LXXXII в LXXXIII протекает более чем на 97%.

Ограниченное вращение цикlopentadienильных лигандов наблюдается в некоторых полиалкилзамещенных ферроценилкарбениевых ионах [359]. Например, в спектре ПМР $Me_3CC_5H_4FeC_5H_4C^+Me_2$ существует свободное вращение вокруг оси металл—лиганд, приводящее к эквивалентности четырех протонов $C_5H_4CMe_3$ -кольца. В то же время в спектре $MeC_5H_4FeC_5H_4C^+Me(CMe_3)$ α - и β -протоны лиганда C_5H_4Me дают два хорошо разделенных мультиплета, что указывает на затруднение вращения в результате стерического отталкивания между метильной группой в C_5H_4Me и *трет*-бутильной группой. В случае планарности фульвенового лиганда в ферроценилалкильных катионах различия в барьерах вращения лигандов в обоих катионах не были бы такими высокими, как наблюдаются.

Конфигурационная стабильность вторичных ферроценилкарбениевых ионов по сравнению с третичными значительно выше [359, 365].

Оптически активный катион, полученный из (—)-[3]ферроценофан-1-ола, является очень стабильным — величина оптического вращения его раствора не меняется при хранении в CF_3COOH в течение 24 час. при 20 °C [366a].

Конфигурационно жесткими в растворах разбавленных кислот являются катионы, имеющие в другом *Ср*-кольце заместители с оксигруппами, например $НОМеСНС_5H_4FeC_5H_4C^+HMe$ [247]. Это объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи между заместителями двух колец. Наличие этой связи приводит к заторможенности вращения цикlopentadienильных колец. При повышении концентрации кислоты водородные связи разрушаются.

Д. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Рентгеноструктурный анализ солей ферроценилкарбения

Структуры двух солей ферроценилкарбения были изучены методом рентгеноструктурного анализа: тетрафторборатов диферроценилкарбения [367] и ферроценилдифенилциклопропена [256].

В структуре $Fe_2C^+HBF_4^-$ экзoциклический карбениевый атом углерода не располагается в плоскости связанных с ним колец: он наклонен на 19,9° к одному атому железа и отклонен на 17,7° от другого атома железа. Эти величины не свидетельствуют о прямом взаимодействии железо—карбениевый атом углерода. Валентный угол у карбениевого атома углерода (131°) больше идеальной величины для углерода в sp^2 -гибридизации. Цикlopentadienильные кольца плоские [367]. Рентгеноэлектронные спектры катиона

свидетельствуют об одинаковой плотности заряда на обоих атомах железа [367, 368].

Катион ферроценилдифенилциклопропения имеет конформацию пропеллера. Основные детали структуры согласуются с результатами расчета структуры ферроценилкарбениевых ионов расширенным методом Хюккеля [367] и указывают на перекрывание *d*-орбиталей железа с вакантными орбиталями циклопропения: трехчленное кольцо отогнуто к ферроценильной группе, углерод—углеродная связь между циклопентадиенильным и циклопропенильным кольцами несколько удлиненная (1,445 Å), связь железа с ключевым атомом циклопентадиенильного кольца (связанного с заместителем) несколько укорочена (до 1,99 Å), в то время как длина остальных связей Fe—C составляет 2,02—2,10 Å [256].

б. Спектры Мёссбауэра

Изомерный сдвиг в спектрах Мёссбауэра катионов α -металлоценилкарбения, отражающий относительную плотность *s*-электронов у атома железа, имеет величину, близкую к незаряженным производным ферроцена [351, 368, 369]: 0,57 для FcCH_2^+ и 0,56 для FcCH_2OH . Эти данные свидетельствуют о том, что положительные заряды на атомах железа в карбениевых ионах и в ферроцене близки. Величина изомерного сдвига в спектрах ЯГР мало зависит от природы заместителя в ферроценовом ядре [370], т. е. в ферроценилкарбениевых ионах реализуется структура ферроцена, а не ферроцениния. Этот же вывод был сделан на основании анализа величин квадрупольного расщепления [371].

Электрофильные заместители R в FcR несколько уменьшают величину квадрупольного расщепления в спектрах ЯГР [372], поэтому модель карбениевого иона, в которой положительный заряд находится на экзоциклическом углеродном атоме, должна предполагать понижение величины расщепления при переходе от карбинола к катиону. Однако по данным спектров ЯГР катион имеет очень высокую величину квадрупольного расщепления (2,29) по сравнению с ферроценилкарбинолом (1,99) [369]. Наблюдаемая величина квадрупольного расщепления отражает значительную перестройку структуры *Cr*-лиганда, который связан с карбениевым атомом углерода, по сравнению с исходными карбинолами, поскольку градиент электрического поля на железе более чувствителен к изменениям в π -лиганде, чем в σ -заместителях, связанных с этим лигандом [369].

в. Спектры ЯМР

Растворение карбинолов или олефинов в кислотах, приводящее к образованию ионов карбения, сопровождается значительными изменениями в спектрах ЯМР. Изучение спектров является удобным и информативным методом исследования различных превращений, характерных для α -ферроценилкарбениевых ионов, — перегруппировок, фрагментаций, H/D-обмена, измерения барьера вращения и т. д., как это уже было изложено в соответствующих разделах.

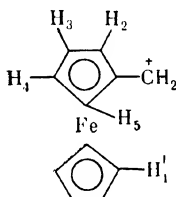
Широко используются спектры ЯМР для выбора и обсуждения структур ионов карбения. В работах [183, 223, 243, 248, 330, 349—351, 359, 364, 367, 373—390а] для этих целей изучались спектры ПМР, в работах [203, 302, 330, 375, 380—387, 391] — спектры ЯМР ^{13}C , а в работе [391а] — спектры ^{57}Fe ЯМР.

Спектры ПМР α -ферроценилкарбениевых ионов имеют следующие основные особенности.

При переходе от карбинолов к ионам карбения исчезает сигнал протона ОН-группы, широкий сигнал в области 5,5—6,1 м. д. для всех протонов циклопентадиенильных колец расщепляется на сигналы 2,5- и 3,4-протонов

замещенного цикlopentadiенильного кольца и сигнал незамещенного кольца; все сигналы, как правило, сдвигаются в область более низких полей, что свидетельствует об уменьшении экранирования протонов катиона по сравнению с исходным незаряженным соединением.

В спектре FcC^+H_2 имеются сигналы четырех типов протонов — α -H (H_2 , H_5), β -H (H_3 , H_4), Cr-H и от CH_2 -группы [376].



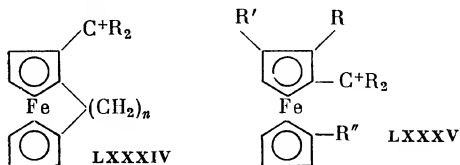
Для катионов $\text{FcC}^+\text{RR}'$ ($\text{R} \neq \text{R}'$) с различными заместителями у экзо-углеродного атома вследствие хиральности этих соединений протоны 2,5- и 3,4-положений замещенного цикlopentadiенильного кольца диастереотопны и в спектрах ПМР наблюдается иногда четыре отдельных сигнала от четырех протонов [330, 374]. Аналогично диастереотопны протоны H_A и H_B β -углеродного атома заместителя в катионах $\text{FcC}^+\text{R}-\text{CH}_A\text{H}_B-\text{COOR}'$ [242], для которых наблюдается квадруплет АВ [330, 342]. В спектрах катионов, имеющих акцепторные заместители во втором кольце, $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{HMe}$ ($\text{R}=\text{COOMe}$, CN) неэквивалентны все 8 кольцевых протонов [374].

Наиболее характерной особенностью спектров ПМР является относительное дезэкранирование более удаленных от карбениевого центра β -протонов кольца (H_3 и H_4) по сравнению с α -протонами (H_2 и H_5) [183, 243, 248, 350, 373, 377]. Сигналы β -протонов расположены на 1—1,5 м. д. в более слабом поле, чем сигналы α -протонов. В противоположность этому в спектрах ПМР производных ферроцена с электрооакцепторными заместителями наблюдается обратная картина — сигналы α -протонов по отношению к заместителю находятся в более слабых полях, чем сигналы β -протонов [388—392].

Замена алкильного заместителя R у карбениевого углерода иона FcC^+HR на заместитель с большей донорной силой ведет к понижению разницы в химических сдвигах между протонами H_2 , H_5 и H_3 , H_4 [243, 350]. В конечном счете это приводит к тому, что вторичные катионы имеют четыре сигнала от замещенного кольца, а третичные — два [243].

Протон у карбениевого атома углерода иона FcC^+HR дезэкранирован в очень сильной степени (~ 3 м. д.) [248].

Параметры химических сдвигов кольцевых протонов и протонов заместителей в мостиковых (LXXXIV) ($n=3, 4$) и немостиковых (LXXXV) катионах близки [377], что свидетельствует о близости структур обоих типов соединений.



Спектры ПМР дикатиона $\text{Me}_2\text{C}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{Me}_2$ обнаруживают три типа протонов — два от кольцевых протонов ($-6,59$ и $7,25$ м. д.) и один от метильной группы ($-3,2$ м. д.) [250, 390a].

Основные особенности спектров ПМР ферроценилкарбениевых ионов характерны также для спектров ЯМР ^{13}C . Все сигналы ядер углерода при

переходе от карбинолов к катионам сдвигаются в более слабые поля [381, 387]. Величина констант спин-спинового взаимодействия $^1J(\text{CH})$ значительно выше, чем в нейтральных ферроценах. При наличии разных заместителей у карбениевого атома углерода $\text{FcC}^+\text{RR}'$ ($\text{R} \neq \text{R}'$) наблюдается диастереотопность четырех атомов углерода цикlopентадиенильного кольца, связанного с $\text{C}^+\text{RR}'$ -группой [242, 302, 330, 381, 387]. Деэкранирование более удаленных от положительного центра ядер C_3 и C_4 происходит в большей степени, чем ядер C_2 и C_5 [381, 384]. Для незаряженных производных ферроцена в отличие от спектров ПМР, β -углеродные атомы (C_3 и C_4) оказываются более восприимчивыми к акцепторному влиянию заместителей ($\text{CH}=\text{CHCN}$), чем α -углеродные атомы кольца (C_2 и C_5) [381, 385]. Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность на углеродах C_3 и C_4 и уменьшают на C_2 и C_5 , что согласуется со спектрами ПМР.

В ферроценовом ряду карбокатионные центры C^+ значительно экранированы в отличие от деэкранирования, наблюдаемого в случае обычных ионов карбения [386]. Замена водородов у карбениевого атома углерода на алкильные заместители приводит к деэкранированию катионного центра, которое растет с ростом цепи алкильного заместителя. Атомы C_3 и C_4 в катионе $\text{FcC}^+\text{RR}'$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) более деэкранированы, чем катионный центр, если R и $\text{R}'=\text{Me}$ или Et , то деэкранирование атомов C_3 и C_4 уменьшается, и они могут стать менее деэкранированными, чем карбокатионный центр [386]. В целом узкий диапазон химических сдвигов $\text{C}_{2,5}$, $\text{C}_{3,4}$ - и $-\text{C}_{1',5'}$ -карбениевых ионов свидетельствует о том, что распределение положительного заряда по этим девяти атомам углерода относительно нечувствительно к природе заместителя у карбениевого углеродного атома [381, 387]. Диапазон изменения химических сдвигов ключевого углерода C_1 гораздо шире, чем для других атомов замещенного цикlopентадиенильного кольца, и изменения эти противоположны изменениям у соседнего C^+ -атома [381, 387]. Изменения химических сдвигов на карбениевом атоме углерода C^+ происходят в очень широких пределах — от 28,1 до 120,3 м. д. (гораздо больше, чем при аналогичных структурных изменениях в незакомплексованных фульвенах), и концентрация положительного заряда на этом атоме углерода увеличивается при переходе от первичных FcC^+H_2 катионов к вторичным FcC^+HR и третичным $\text{FcC}^+\text{RR}'$ [381, 387]. Подобный процесс является следствием того, что взаимодействие между карбениевым центром и ферроценильной группой более интенсивно в первичных катионах, чем во вторичных и третичных [359, 381, 386].

Измерение констант спин-спинового взаимодействия $^1J(^{57}\text{Fe}-^{13}\text{C})$ катионов, обогащенных ^{57}Fe , обнаружило расщепление всех сигналов цикlopентадиенильных колец на ^{57}Fe . Для экзоциклического атома углерода такое расщепление не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия карбениевого атома углерода с железом [383, 392a].

В работе [375] для карбениевого атома углерода были получены необычные результаты при анализе спектров ЯМР ^{13}C катиона $\text{FcC}^+\text{HCNMe}_2$. Химический сдвиг карбениевого атома (59,9) находится в области, далекой от области карбениевого углерода, что свидетельствует об отсутствии на нем положительного заряда, который должен быть, таким образом, распределен по цикlopентадиенильному кольцу, поскольку атом железа в катионе по данным спектров ЯГР не несет избыточного положительного заряда по сравнению с ферроценом.

Е. СТРУКТУРА α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

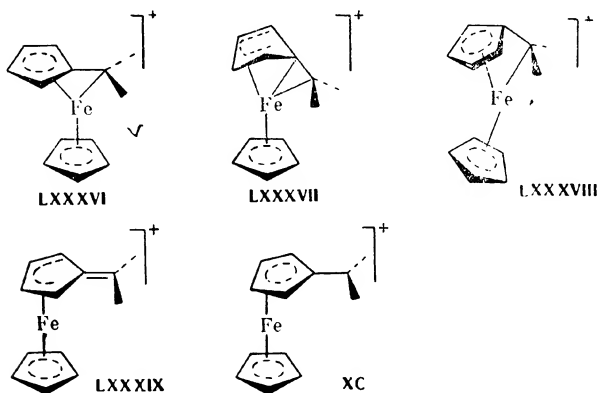
Химические и физико-химические характеристики ионов ферроценилкарбения, высокая степень устойчивости, значительно отличающие их от органических катионов, позволяют предполагать, что α -ферроценилкарбениевые ионы нельзя рассматривать как обычные замещенные метильные ка-

тионы. Стабилизация положительного заряда может протекать по такому механизму, который приведет к полной перестройке всей молекулы. Для обсуждения структуры ферроценилкарбениевых ионов привлекались изложенные выше данные по кинетике и стереохимии сольволитических реакций, термодинамической и конформационной стабильности, спектрам ЯМР и ЯГР, рентгеноструктурному анализу. В работах обзорного характера [392, 393—395] приведен ряд обобщающих данных по структурам и предполагаемому механизму стабилизации ферроценилкарбениевых ионов.

Некоторые общие вопросы, касающиеся структуры ферроценилметильных катионов, принимаются подавляющим большинством авторов. Во-первых, на устойчивость катионов большое влияние оказывает атом железа ферроценильной группы. Во-вторых, почти во всех работах принимается, что положительный заряд делокализован по всей молекуле катиона, включая заместители у карбениевого атома углерода [245, 362, 380, 381, 384, 386, 387]. Об этом говорят данные спектров ЯМР ^{13}C и ^{1}H , результаты определения теплот образования и величин $pK_{\text{R}+}$ карбениевых ионов. Распределение положительного заряда по структуре осуществляется следующим образом: половина заряда находится на атоме железа, вторая половина распределена на одиннадцати атомах углерода в FeC^+H_2 , причем величина положительного заряда увеличивается в ряду: $\text{C}_{3,4}(+0,022) < \text{C}_{2,5}(+0,033) < \text{C}_{\text{Cp}}(+0,052) < \text{C}_\alpha(+0,065)$. Эти данные получены расчетным путем по расширенному методу Хюккеля [396] и подтверждены данными спектров ЯМР ^{13}C [381] и сравнением величины $pK_{\text{R}+}$ [245]. В целом ряде работ отмечается sp^2 -характер карбениевого атома углерода [375, 381, 383, 384, 387, 392], хотя величина барьера вращения (до 100 кДж/моль) свидетельствует против значительного двоевзаимного характера связи $\text{C}_1-\text{C}_\alpha$ [359].

В принципе существует две возможности для атома металла оказывать свое воздействие на положительный центр: 1) непосредственное взаимодействие d -орбиталей атома железа с вакантными p -орбиталями карбениевого центра; 2) рассмотрение циклопентадиенильного кольца и связанного с ним α -углеродного карбениевого атома как пентафульвеновой структуры, которая в ферроценилкарбениевом ионе закомплексована атомом железа [295].

Прямое взаимодействие атома металла и карбениевого центра может осуществляться несколькими путями (см. структуры LXXXVI—XC).



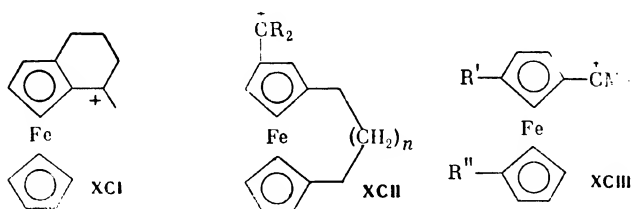
Согласно концепции, выдвинутой в работах [342, 345] и развитой позднее в работе [351], оптимальным взаимодействием металла и лиганда, приводящим к наибольшему выигрышу свободной энергии катиона, будет такое, при котором атом металла вместе со свободным циклопентадиенильным кольцом сдвинут относительно центра второго кольца в сторону экзациклического атома углерода (структура LXXXVI), причем величина сдвига

должна контролироваться электронной природой заместителя, связанного с C_5 .

Другой вариант взаимодействия $Fe-C_5$ предполагает некопланарность фульвенового лиганда, причем в одном случае атом C_1 кольца вместе с C_5 отклоняется от плоскости цикlopентадиенильного кольца в сторону атома железа [393, 395] (структура LXXXVII), в другом случае предполагается наклон кольца (или колец) [396, 397] по аналогии со строением протонированных металлоценов [398], причем фульвеновый лиганд искажается таким образом, что связь C_1-C_5 отгибается в сторону атома железа на 40° (структура LXXXVIII). Как показали расчеты, подобное искажение не вызывает значительного изменения в интеграле перекрывания гибридных $3dz^2$ -орбиталей железа с π^* -орбиталями кольца.

В противоположность теории прямого взаимодействия металла с карбениевым центром в работе [399] была предложена структура LXXXIX, в которой с металлом связаны только четыре атома углерода фульвенового лиганда; позднее эта структура была отвергнута самим автором [400] и в ряде других работ [245, 359]. Наконец, предполагают, что стабилизация карбениевого центра протекает по механизму $\sigma-\pi$ -сопряжения — так называемая «вертикальная стабилизация», при которой в группе, оказывающей стабилизирующий эффект, не происходит никаких существенных изменений в длинах связей и валентных углах [401, 402]. Согласно этим представлениям система α -ферроценилкарбениевого иона представляет резонансный гибрид двух канонических структур LXXXIX и XC [402, 403], из которых структура XC представляется более вероятной.

В пользу каждой из рассмотренных структур приводился целый ряд факторов. Структура LXXXVI была предложена для объяснения результатов кинетики сольволитических реакций [342, 345], данных спектров ПМР, касающихся большего дезэкранирования атомов C_3 и C_4 Sr -кольца по сравнению с атомами C_2 и C_5 [350], а также спектров ЯГР для объяснения величины квадрупольного расщепления [351, 369]. Эта структура не соответствует некоторым данным ПМР, согласно которым не обнаруживается существенных различий в гомо- и гетероаннулярных мостиковых (XCI и XCII) и немостиковых (XCIII) катионах [364, 377, 379]. Кроме того, результаты определения барьеров вращения во вторичных и третичных карбениевых ионах [359] и величин pK_R [245] не дают никаких доказательств подобного искажения структуры.



Расчет молекулы карбениевого иона расширенным методом Хюккеля показал, что минимуму энергии будет соответствовать структура LXXXVIII [396], в которой катион обладает синглетным основным состоянием. Доводами в пользу структур LXXXVII и LXXXVIII с искаженным фульвеновым лигандом являются следующие данные: спектры ПМР отдельных мостиковых катионов, свидетельствующие о напряженности структуры и некотором отклонении колец от параллельности [364, 377, 378]⁴; увеличение положи-

⁴ В противоположность этим выводам, в работе [373] на основании анализа результатов спектров ПМР ионов карбения с алкильными, арильными, циклопропильными и мостиковыми заместителями выдвигается модель ферроценилкарбениевого иона с копланарным расположением sp^2 -орбитали карбениевого центра и плоскости цикlopентадиенильного кольца.

тельного заряда на C^+ , проявляемое в увеличении химических сдвигов C^+ в спектрах ЯМР ^{13}C , с возрастанием размера заместителя у этого атома углерода [304, 381, 384]; зависимость увеличения барьера вращения обоих лигандов от размера заместителя R в FeC^+HR [359, 378]; связанное с этим увеличение скорости перегруппировки третичных ионов FeC^+RCMe_3 во вторичные FeC^+MeCMe_2R с увеличением размера заместителя R [304]; ограничение вращения циклопентадиенильных лигандов и появление конформационной заторможенности в некоторых немостиковых структурах [359]; рентгеноструктурный анализ солей диферроценилметила Fe_2C^+H [367] и ферроценилдифенилциклопропена [256]. В структуре комплекса (α, α -дифенилфульвен)хром трикарбонила обнаружены аналогичные искажения фульвенового лиганда [404]. Следствием этого искажения является потеря симметрии электронного распределения вокруг атома железа, которое имеется в ферроцене, что ведет к различному анизотропному влиянию железа на положения 2,5 и 3,4 кольца. В соответствии с результатами ЯМР 1H и ^{13}C атомы C_2 и C_5 , которые локализованы ближе к наклонной оси анизотропного цилиндра, испытывают большее экранирующее влияние, чем C_3 и C_4 [381].

В работе [245] на основании анализа многочисленных данных по свойствам карбениевых ионов в растворе структура LXXXVIII принята как наиболее вероятная.

Подтверждения гипотезы о существовании прямого взаимодействия $Fe-C^+$ получены при изучении механизма стереоселективных реакций протонирования—депротонирования с участием α -ферроценилкарбениевых ионов [330]. Величина изотопного эффекта депротонирования ионов карбения более соответствует величинам изотопных эффектов при бимолекулярном элиминировании (т. е. с прямым нуклеофильным участием несвязывающих электронов атома железа), чем при мономолекулярном элиминировании. В то же время данные по определению барьеров вращения свидетельствуют о том, что в переходном состоянии при вращении вокруг связи кольцо—карбениевый атом углерода геометрия молекулы требует отсутствия связи $Fe-C^+$ или эта связь должна быть очень слаба [359]. Отсутствие расщепления сигнала C^+ в спектрах ЯМР ^{13}C в результате спин-спинового взаимодействия с атомом ^{57}Fe также свидетельствует об отсутствии связи $Fe-C^+$ [383, 392].

Концепция о σ — π -делокализации положительного заряда в соответствии со структурой (XC), об отсутствии прямого взаимодействия $Fe-C^+$ и искажения лиганда была выдвинута на основании изучения кинетики сольволитических процессов [348], определения и корреляции констант ферроценильной группы как заместителя из различных процессов [403], корреляции скоростей сольволиза хлоридов $FeCHClMe$ с частотами поглощения карбонильных групп кетонов $FeCOMe$ [403]. В работе [402] рассматриваются некоторые химические свойства ферроценилкарбениевых ионов с точки зрения делокализации по механизму σ — π -сопряжения или «вертикальной стабилизации» [401], при которой соседняя группа оказывает стабилизирующий эффект без искажения своей геометрии и изменения своего положения относительно положительного центра. Доводами в пользу такой делокализации в молекуле ферроцена служат: 1) стереохимия сольволиза ацетатов 1,2-(α -окситетраметилен)ферроцена [342, 344]; 2) необычно высокая скорость S_N2 -реакции этанолиза хлорметилферроцена [3]; 3) аддитивность действия двух стабилизирующих групп: диферроценилкетон протонируется гораздо легче ацетилферроцена.

Следует отметить, однако, что изучение сольволитических реакций производных ферроценового ряда не дает возможности однозначно установить механизм стабилизации карбокатионного центра: одни и те же эффекты разные авторы объясняют на основании противоположных механизмов (ср., например, данные работ [342, 344] и [3, 348, 403]). Кроме того, как было

указано выше, кинетические данные можно использовать для оценки термодинамической стабильности и структуры переходного состояния только внутри серии структурноподобных реакций.

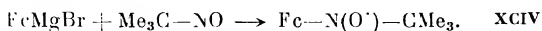
Строение катиона ХС было предложено как наиболее вероятное для дикатиона $\text{Me}_2\text{C}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{Me}_2$ [250]. Кроме того, спектры протонированных кетонов ферроценового ряда обнаруживают большое сходство со спектрами соответствующих ферроценилкарбениевых ионов [217—219]. Это свидетельствует о значительном вкладе оксикарбониевой формы («иона карбоксона») в резонансный гибрид протонированного кетона. Некоторые исследователи полагают [248], что такое сходство ПМР спектров свидетельствует о стабилизации α -ферроценилкарбениевых ионов по механизму σ — π -сопряжения, поскольку в оксикарбониевом ионе участие электронов железа не может быть значительным при наличии группы ОН, обладающей сильным резонансным электроподонорным эффектом. Нельзя, однако, исключить того, что стабилизация протонированных кетонов и ферроценилкарбениевых ионов осуществляется по различным механизмам.

Таким образом, большое количество данных в настоящее время свидетельствует в пользу механизма стабилизации ферроценилкарбениевых ионов, включающего большее или меньшее участие атома металла, причем наиболее приемлемыми для карбениевых ионов следует считать структуры, отражающие взаимодействие карбениевого центра как с π -электронами кольца, так и с d -электронами атома железа.

Следует отметить также, что наличие большого количества данных, позволяющих принимать и объяснять существование противоположных структур, предполагает, что различие в энергиях этих структур будет невелико и это даст возможность катиону в зависимости от условий проявлять дуализм в химическом поведении, в частности, с одной стороны, претерпевать распад до фульвенов и образовывать диамагнитные соли, а с другой — вступать в многочисленные реакции в виде катион-радикала. Такое поведение является отражением необычности структуры и высокой устойчивости катиона.

VI. СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА С ДРУГИМИ α -КАТИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ

При взаимодействии ферроценилмагнийбромида с нитрозопроизводным *трет*-бутила получают устойчивый ферроценильный радикал *трет*-бутил-ферроценилнитроксид, $\text{FcN}(\dot{\text{O}})\text{CMe}_3$ (XCIV), который в твердом состоянии не разлагается в течение месяца [405]. Стабильность радикала может быть связана с сильной делокализацией неспаренного электрона по типу α -ферроценилкарбениевых ионов.



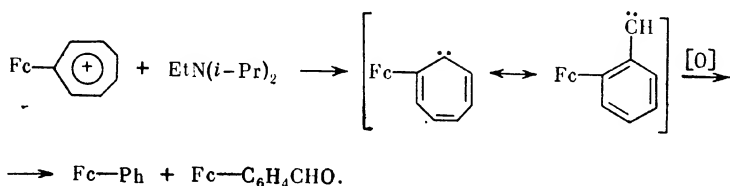
По такому типу, вероятно, осуществляется стабилизация ферроценовым ядром α -катионных центров на фосфоре в солях четвертичного фосфония [406] и на золоте в трехцентровых комплексах аурония (см. гл. 14).

В гл. 15 обсужден вопрос о стабилизации катионного центра на атоме кремния, связанного с Cr -кольцом ферроцена, катиона силикония, являющегося структурным аналогом иона карбеня. Результат изучения стереохимии замещения у хирального атома кремния свидетельствует об отсутствии сильного стабилизирующего эффекта ферроценильного ядра в ряду кремний-органических соединений.

VII. КАРБЕНЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Карбеновые производные ферроцена целесообразно рассматривать вместе с α-ферроценилкарбениевыми ионами, поскольку есть основания предполагать, что механизм стабилизации, действующий в катионах, справедлив также и для карбенов.

По аналогии с депротонированием устойчивых солей карбения до карбенов под действием оснований было изучено взаимодействие борфторидов ферроценилкарбения с третичными аминами. При действии этилди(изопропил)амин на борфторид ферроценилтропилия происходит сужение цикла и образование производных фенилферроцена [407]. Исследования показали, что на промежуточной стадии реакций осуществляется генерирование карбена:



Однако результаты реакции между борфторидами фенилферроценилкарбения и диферроценилкарбения и третичными аминами [325] свидетельствуют о том, что амины действуют по отношению к катионам как доноры электронов, образуя продукты радикального характера (в первую очередь соединения 1,2-диферроценилэтана). Использование α-дейтерированной соли FcC^+DPh показало, что весь дейтерий, присутствующий в карбениевом ионе, возвращается с производными ферроцена и полностью отсутствует в образующихся солях аммония. Следовательно, депротонирование α-ферроценилкарбениевых понов под действием третичных аминов не происходит. По-видимому, сведения в более ранней работе [407] о количественном переходе дейтерия к амину в этой реакции следует считать ошибочными.

Карбены в триплетном состоянии $\text{Fc}\dot{\text{C}}\text{R}$ могут генерироваться *in situ* при термическом распаде в пиридине при 80° С натриевых солей тозилгидразона ацилферроценов, получаемых непосредственно в реакционной массе взаимодействием NaH и тозилгидразонов $\text{FcCR}=\text{NNHTs}$ [13, 408, 409], а также при термическом разложении в бензоле или циклогексене при 80 °С гидразона ацилферроцена в присутствии избытка HgO/KOH [408]. При распаде образуется сложная смесь продуктов, свидетельствующая о промежуточном образовании карбена.

Отрывая протон или галоген от растворителя, триплетный карбен превращается в радикал, и в реакционной смеси обнаружены продукты превращения радикалов. С высокореакционными улавливателями карбенов — винилферроценом и 1,1-дифенилэтиленом — получены циклопропановые производные. Однако с циклогексеном ферроценилкарбен не реагирует.

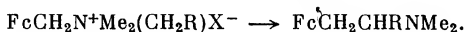
Среди других карбенов карбены ферроценового ряда показывают самую низкую реакционную способность по отношению к олефинам [409]. Это связано со стерическими препятствиями, вызываемыми ферроценильным заместителем.

VIII. β-ЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛФЕРРОЦЕНЫ

В данном разделе рассматриваются соединения общей формулы $\text{FcCH}_2\text{CHNRX}$, где X — функциональная группа. Главным образом здесь изложены такие свойства этих соединений, которые являются общими со свойствами ферроценилметильного ряда, что позволяет сравнить влияние

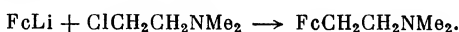
ферроценильной группы, находящейся в α - и в β -положении к катионному центру. Поэтому основное внимание будет уделено соединениям, где X в $\text{FcCH}_2\text{CHRNX}$ — амино-, или оксигруппа, или галоген, и тем их реакциям, которые протекают с промежуточным образованием карбокатионного центра.

β -Диметиламиноэтилферроцен, $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, и другие соединения гомологического ряда $\text{FcCH}_2\text{CHRNMe}_2$ получаются в результате перегруппировки Стивенса четвертичных солей α -диметиламиноалкилферроцена под действием нуклеофильных агентов — амида калия в жидком аммиаке, бутиллития, хлористого бензилмагния (см. раздел II) [44, 89, 206]⁵:



Описано несколько методов синтеза N,N-диметил- β -ферроценилэтиламина.

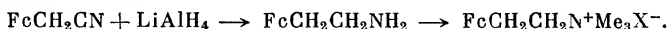
1) Взаимодействие FcLi и диметил-(2-хлорэтил)амин [410], выход продукта не превышает 3%:



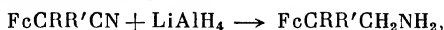
2) Реакция ацетилферроцена с диэтиламином в присутствии серы и последующее восстановление над Ni/Ренея [87, 411]:



3) Восстановление цианометилферроцена алюмогидридом лития с последующим метилированием [87, 410, 411]; амин образуется при этом в виде четвертичной соли:



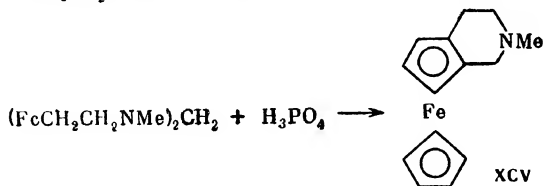
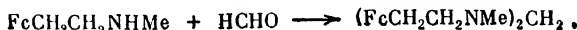
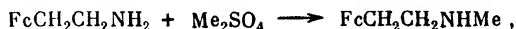
Последний метод был применен для синтеза аминов общей формулы $\text{FcCRR}'\text{CH}_2\text{NH}_2$ [318, 412]:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, Bu , *cyclo*-Pr [412]; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{OMe}$ [318].

Метилирование $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ протекает с трудом при длительном нагревании амина с иодистым метилом в метаноле в присутствии NaHCO_3 ; в течение 60 час. иодметилат образуется с выходом только 40% [411]. Обычный метод метилирования аминов — действие формальдегида в муравьиной кислоте — оказался в данном случае непригодным, так как при этом основным продуктом реакции является циклический амин — тетрагидропиридоферроцен [14, 88, 413]⁶.

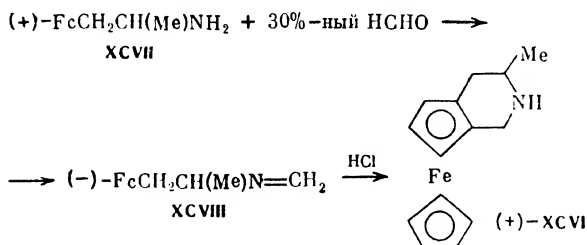
Образование этого соединения можно рассматривать как внутримолекулярное аминометилирование монометиламина $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$, который является продуктом первой стадии метилирования. Для подтверждения этого был выполнен постадийный синтез тетрагидропиридоферроцена (XCV) [411, 413]:



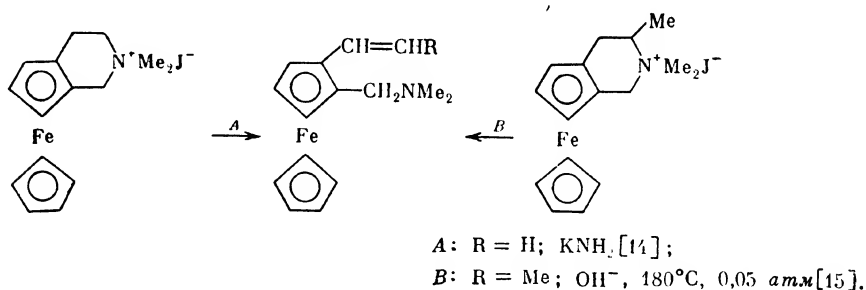
⁵ В работе [44], в которой эта реакция впервые была описана, структура полученного соединения была предложена неверно.

⁶ В работе [88], в которой эта реакция впервые была описана, структура полученного соединения была предложена неверно.

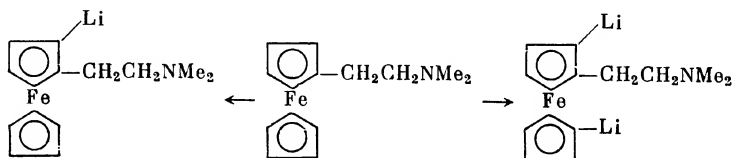
Изомерное соединение метилтетрагидропиридоферроцен (XCVI) получен циклизацией по Пиктету—Спенглеру 1-ферроценил-2-аминопропана (XCVII) (через промежуточный амин XCVIII) [15]. Циклизация протекает стереоспецифично — при использовании (+)-амина в конечном продукте сохраняется оптическая активность. Реакция является примером высокоэффективного асимметрического синтеза — образование соединений с хиральной плоскостью из соединений с хиральным центром.



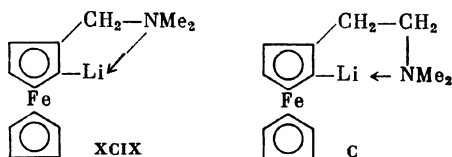
Иодметилаты циклических аминов подвергаются расщеплению по Гофману с образованием 1,2-замещенных непредельных аминов:



Аналогично аминам ферроценилметильного ряда металлизирование β-диметиламиноэтилферроцена бутиллитием протекает в положение 2 циклопентадиенильного кольца [414], а в присутствии избытка бутиллития получают диметаллированный продукт [415]:



Металлизирование β-аминоэтильного производного осуществляется труднее, чем $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$ [415]; это связано с большей стабильностью пятичленного хелатного кольца литиевого производного XCIX по сравнению с шестичленным в соединении C.



Отмечено, что если свойства монолитированных аминотетильных производных ферроценильного (XCIX) и бензольного ($1\text{-Li-2-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) рядов в отношении образования продуктов конденсации одинаковы, то аминотетиль-

ные производные обоих рядов ведут себя по-разному. Для литиевого производного С по аналогии с превращениями в ряду аминометильного комплекса ХСIX получена большая серия продуктов конденсации — описаны реакции с Ph_2CO , PhCN , PhNCO , PhNCS , Cl_3CCCl_3 , HgCl_2 , CH_2O , CoCl_2 и $\text{V}(\text{OBu-}n)_3$, а также дальнейшие превращения аминогруппы образующихся соединений [414—416]. В то же время фенильный аналог 1-Li-2-Me₂NCH₂CH₂C₆H₄ вступает в реакции обмена лития с трудом и выходы продуктов очень низки [414].

β -Диметиламиноалкилферроцены легко образуют четвертичные аммонийные соли, которые при действии амида натрия в жидком аммиаке [68] или амальгамы натрия [206] восстанавливаются до алкильных производных ферроцена (табл. 11). Описано превращение иодметилатов β -аминоалкилпроизводных в алкенилферроцены под действием нуклеофильных агентов (табл. 11).

Таблица 11. Некоторые реакции четвертичных аммонийных солей β -диметиламиноалкилферроценов

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, %	Литература
$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{J}^-$	Na/NH_3	FcCH_2CH_3	22	[68]
	KNH_2/NH_3	$\text{FcCH}=\text{CH}_2$	95	[88, 89, 410]
	$t\text{-BuOK}$ в C_6H_6	$\text{FcCH}=\text{CH}_2$	81	[71]
	MnO_2 в CHCl_3	$\text{FcCH}=\text{CH}_2$	20	[422]
	NaOH	$\text{FcCH}=\text{CH}_2$	—	[14]
$\text{FcCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{N}^+\text{Me}_3\text{J}^-$	Na/Hg	$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	59	[206]
	NaOH	$\text{FcCH}=\text{CHPh}$	43	[206]
	KNH_2	$\text{FcCH}=\text{CHPh}$	37	[206]

Элиминирование аминогруппы при щелочном гидролизе протекает с трудом (при длительном нагревании с концентрированной щелочью) и приводит к образованию винилферроценов, а не оксипроизводных, как в ферроценилметильном ряду; больше половины исходной соли возвращается из реакции. В то же время амин $\text{FcCH}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{Ph}$, изомерный β -амину $\text{FcCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{NMe}_2$, при действии иодистого метила элиминирует аминную группу с образованием $\text{FcCH}=\text{CHPh}$ [206].

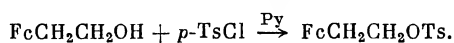
Если в ряду α -ферроценилалкильных соединений основным методом введения ферроценилметильной группы являются реакции четвертичных солей аммония, то β -ферроценилалкилирование, в частности ферроценилэтилирование, осуществляют обычно с помощью галогенпроизводных и тозилата β -оксиалкилферроцена вследствие большей стабильности и доступности этих соединений.

β -Оксиэтилферроцен получают восстановлением ферроценилуксусной кислоты алюмогидридом лития (выход 86%) [88], взаимодействием ферроценилметиллития с формальдегидом (выход 57%) [201] и гидроборированием винилферроцена с последующим окислением продукта реакции перекисью водорода в щелочной среде (выход 86%) [234].

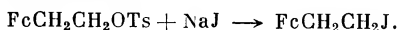
Используя ферроценилметиллитий, можно получить β -замещенные β -оксиалкилферроцены [201]:



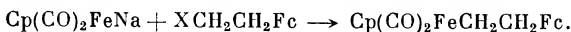
В отличие от α -оксиалкилферроценов, которые под действием тозилхлорида в присутствии пиридина образуют четвертичные соли пиридиния (см. раздел III.A), β -оксиалкилферроцены в аналогичных условиях дают сложные эфиры n -толуолсульфокислоты [417, 418]:



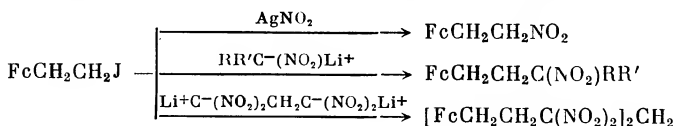
Тозильный остаток легко обменивается на галоген при действии иодистого натрия в ацетоне, в результате чего образуется β -ферроценилэтилиодид (выход 89%) [417]:



β -Ферроценилэтилтозилат и -хлорид реагируют с $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeNa}$ [419]:

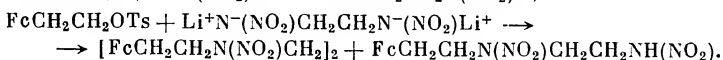
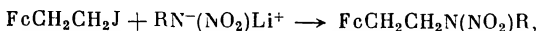


В реакциях алкилирования тозилата и иодида нитрит-ионом, солями моно- и полинитроалканов и нитраминов ферроценильный заместитель не оказывает заметного влияния на реакционную способность [417].



Во всех случаях алкилирования наряду с продуктами С-алкилирования выделяют β -оксиэтилферроцен, образующийся в результате распада продукта О-алкилирования.

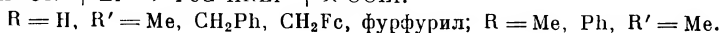
Анионы нитраминов дают в этих условиях продукты N-алкилирования. Дианион этилендинитрамина в реакции с иодидом превращается в β -оксиэтилферроцен: N-алкилированные моно- и дипродукты удалось получить, используя β -ферроценилэтилтозилат [417]:



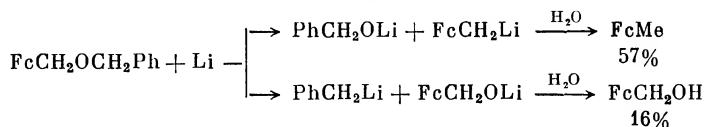
Влияние ферроценильной группы на скорость сольволиза, проявляемое в реакциях замещения у α -углеродного атома, частично сохраняется при удалении реакционного центра от ферроцена. Была измерена кинетика сольволиза серии тозилатов общей формулы $\text{Fc}(\text{CR}_2)_n\text{OTs}$ — тозилатов 2-ферроценилэтанола [418, 420], 1-ферроценилпропан-2-ола [418], 2-ферроценилпропан-1-ола [421], ω -ферроценилпропанола и -бутанола [376], 1,2-(α -оксиметил)-тетраметиленферроцена [421, 422] и 2-(n -ферроценилфенил)этанола [423]. Высокая скорость, а также ряд других особенностей сольволиза n -ферроценилалкильных производных ($n > 1$) (небольшое влияние нуклеофильности растворителя, малые эффекты α -метильного замещения, низкая энтропия активации и сохранение конфигурации) свидетельствует о высокой устойчивости промежуточных n -ферроценилкарбениевых ионов, стабилизированных ферроценильной группой. Подобная устойчивость была объяснена как участием электронов, находящихся между кольцами ферроценовой структуры (так называемые «интрааниональные электроны») [422], так и механизмом δ — π -сопряжения [403].

IX. СВОЙСТВА α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛЬНЫХ АНИОНОВ

Как было указано выше (см. раздел I), α -галогеналкильные производные ферроцена обладают низкой стабильностью, и поэтому синтезы на основе соответствующих магнийорганических соединений не получили распространения в химии ферроцена. В связи с этим большой интерес представляют легко доступные литийорганические соединения, содержащие α -ферроценилалкильные группы, получаемые расщеплением простых эфиров ферроценилкарбинолов металлическим литием в тетрагидрофуране. Реакция легко протекает уже при -7°C [166, 167]:



Выход ферроценилметиллития составляет более 80% из расчета образующегося при гидролизе метилферроцена [166]. При расщеплении *бис*-ферроценилметилового эфира после гидролиза наряду с метилферроценом было выделено до 82% ферроценилкарбинола [167]. Бензилферроценилметильный эфир расщепляется по обоим возможным направлениям. Основным продуктом реакции является ферроценилметилитий (выход метилферроцена после гидролиза составляет 57%). Кроме того, с выходом 16% был получен ферроценилкарбинол [167].



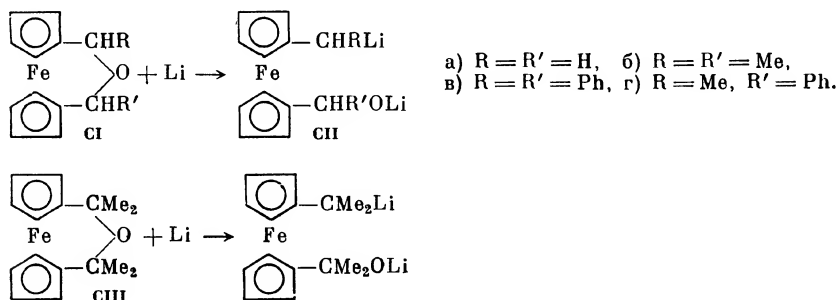
При расщеплении простых эфиров всегда в небольшом количестве происходит образование продуктов сдвигания промежуточных анионов — производных 1,2-диферроценилэтана, $\text{FcCHR}—\text{CHRFc}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$).

Ферроценилметилитий используется для синтеза соединений ферроценилметильного ряда [166, 201]:

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, %
FcCH_2Li	H_2O	FcMe	82
	FeCl_3	$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{Fc}$	34
	CO_2	FcCH_2COOH	47
	HCHO	$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	57
	PhCHO	$\text{FcCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$	73
	Me_3SiCl	$\text{FcCH}_2\text{SiMe}_3$	68

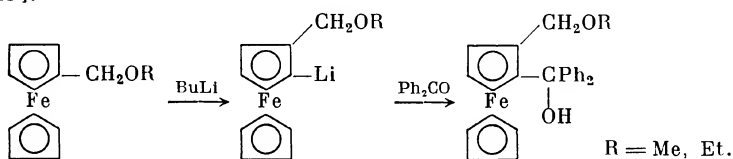
Все реакции ферроценилметиллития протекают без перегруппировки и миграции заместителя в Cp -кольцо, типичных для металлоорганических соединений, содержащих радикалы бензольного типа. Поскольку такие перегруппировки требуют реализации в промежуточном состоянии *o*-хиноидной структуры, указанное свойство ферроценилметиллития свидетельствует о невозможности осуществления аналогичного циклического переходного состояния, включающего циклопентадиенильное кольцо ферроценовой системы.

Подобно простым эфирам ферроценилкарбинола, протекает расщепление циклических эфиров гетероаннулярных ферроценилкарбинолов [175, 180, 184, 424]:

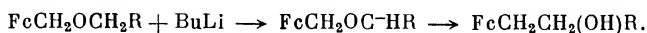


Расщепление эфиров CIV и CIII происходит с трудом, при этом в первом случае после гидролиза наряду с $\text{PhCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ образуется 1,1'-дибензилферроцен.

В отличие от металлического лития бутиллитий металлирует простые эфиры ферроценилкарбинола; направление металлирования зависит от структуры исходных соединений. Эфиры алифатических спиртов (метилового, этилового) металлируются в положение 2 циклопентадиенильного кольца [425]:

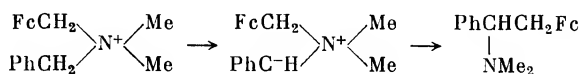


Металлирование бензильного эфира ферроценилкарбинола, а также *бис*-(ферроценилметилового) эфира протекает по метиленовой группе, и образующийся анион претерпевает перегруппировку Виттига в изомерный карбинол-ион [202]:



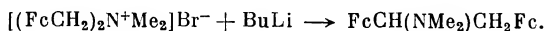
При R=Ph металлирование протекает по метиленовой группе бензильного радикала и продуктом перегруппировки является 1-фенил-2-ферроценилэтанол (выход 55%). При R=Fc перегруппировка протекает значительно труднее и выход карбинола составляет 23%. Из этого следует, что образование анионного центра в α -положении к фенильному кольцу протекает легче, чем в α -положении к ферроценильной группе, и что ферроценильная группа стабилизирует соседний анионный центр слабее, чем фенильная. Однако возможность металлирования метиленовой группы, связанной с ферроценилом, свидетельствует о том, что протоны у α -углеродного атома достаточно кислые и что ферроцен является типичным ароматическим соединением, способным к стабилизации карбаниона путем повышения степени делокализации заряда.

Аналогичные выводы были получены при изучении перегруппировки хлористого диметилбензил(ферроценилметил)аммония под действием нуклеофильных реагентов (перегруппировка Стивенса) [206]:

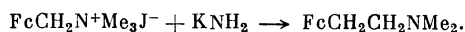


Реакция протекает очень легко под действием бутиллития, амида калия и хлористого бензилмагния. При этом происходит металлирование одной из метиленовых групп четвертичной соли аммония с образованием илида, и строение продукта перегруппировки (α -фенил- β -ферроценилэтил)диметил-амин свидетельствует, что металлированию подвергается группа, соседняя с фенильным радикалом, а не с ферроценильным.

Четвертичная соль $[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{Br}^-$, в которой атака нуклеофила направлена в положение, соседнее с ферроценильной группой, подвергается перегруппировке гораздо труднее — только при длительном нагревании с эфирным раствором бутиллития [50]:



Иодметилат диметиламинометилферроцена легко перегруппировывается под действием амида калия в жидком аммиаке, причем металлированию подвергается метильная группа [44, 89]:



При действии *n*-бутиллития на цианометилферроцен происходит образование дианиона $(\text{FcCCN})^{2-}\text{Li}_2^+$ [412, 416], который далее может быть использован для синтеза других производных ферроцена:

Дианион	Реагент	Продукт реакции
$[\text{FcCCN}]^{2-}$	MeJ	FcCMe_2CN
	BuBr	FcCBu_2CN
	PhCH ₂ Cl	$\text{FcC}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CN} +$ $\text{FcC}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CN}-\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_2\text{Fc}$
	ClCH ₂ CH ₂ Cl	$\text{FcC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$
	D ₂ O	FcCD_2CN

Дизамещенные в α -положение производные FcCR_2CN ($\text{R}=\text{Me}$ и *cyclo*-Pr) при дальнейшем действии бутиллития дают кетоны FcCR_2COBu , а $\text{FcC}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CN}$ в этих условиях претерпевает разрыв по связи C—CN, и после гидролиза реакционной массы образуется $\text{FcCH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. Цианогруппа в $\text{FcC}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CN}$ не восстанавливается при действии алюмогидрида лития, в то время как остальные нитрилы такого типа легко образуют амины [412]:



α -Ферроценилкарбанион, в отличие от α -катиона, конфигурационно неустойчив. Реакции замещения [3]ферроценофанов, протекающие с образованием карбаниона на α -углеродном атоме гетеромостика, приводят к смеси обоих диастереоизомеров с незначительным преобладанием одного изомера. Следовательно, превращения в ряду α -ферроценилалкильных анионов нестереоспецифичны [151].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hauser C. R., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 1246.
2. Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 601.
3. Tidwell T. T., Traylor T. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3442.
- 3а. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю. и др. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 218.
4. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Филиппов О. Ф. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 464.
5. Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4179.
6. Patin H., Dabard R. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорганической химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т. 2, с. 228.
7. Patin H., Roullier L., Dabard R. — Compt. rend. C, 1971, vol. 272, p. 675.
- 7а. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидасов Б. В., Васильева Н. Ю. — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1320.
8. Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Снякин А. П. — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2246.
9. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
10. Turbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Commun., 1971, p. 631.
11. Hill E. A. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3586.
- 11а. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю. — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1056.
12. Несмеянов А. Н., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
13. Sonoda A., Moritani I., Saraie T., Wada T. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2943.
14. Lednicher D., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 43.
15. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, vol. 25.
16. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1032.
- 16а. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2354.
17. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1347.
- 17а. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T. et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
18. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
19. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.

20. Rockett B. W., Marr G., Moore R. E. — *Tetrahedron*, 1969, vol. 25, p. 3477.
21. Slocum D. W., Sugarman D. I. — *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3287.
22. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2831.
23. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. и др. — Там же, 1973, с. 887.
24. Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R. — *J. Organometal. Chem.*, 1972, vol. 38, p. 125.
25. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — *Ibid.*, 1967, vol. 7, p. P11.
26. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — *J. Chem. Soc. C*, 1968, p. 24.
27. Huffman J. W., Cope J. — *J. Org. Chem.*, 1971, vol. 36, p. 4068.
28. Slocum D. W., Engelmann T. R. — *J. Organometal. Chem.*, 1970, vol. 24, p. 753.
29. Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — *Ibid.*, 1969, vol. 16, p. 141.
30. Moise C., Tirouflet J., Sautrey D. — *Compt. rend. C*, 1970, vol. 271, p. 951.
31. Moise C., Tirouflet J. — *Ibid.*, 1968, vol. 267, p. 414.
32. Moynahan E. B., Popp F. D. — *Canad. J. Chem.*, 1971, vol. 49, p. 3565.
33. Marr G., Hunt T., — *J. Chem. Soc. C*, 1969, p. 1070.
34. Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J. — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 51, p. 343.
35. Dixneuf P., Dabard R. — *Bull. Soc. chim. France*, 1972, p. 2838.
36. Brink M. — *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2233.
37. Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 367.
37а. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. — *J. Organometal. Chem.*, 1977, vol. 133, p. C28; Sokolov V. I., Troitskaya L. L. — *Chimia*, 1978, vol. 32, p. 122.
37б. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 124.
37в. Izumi T., Endo K., Saito O., Shimizu I. et al. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, vol. 51, p. 663.
38. Pat. 3341495 (USA), 1967; цит. по: Johnson J. C. *Metallocene Technology* (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 212.
39. Neuse E. W., Quo E. — *Nature*, 1965, vol. 205, N 4970, p. 494.
40. Neuse E. W., Quo E. — *J. Polym. Sci. A*, 1965, vol. 3, p. 1499.
41. Neuse E. W., Koda K. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1966, vol. 39, p. 1502.
42. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Тюрин В. Д. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1997.
43. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Пономаренко А. А. — Там же, 1967, с. 171.
43а. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 1427.
44. Hauser C. R., Lindsay J. K. — *J. Org. Chem.*, 1956, vol. 21, p. 382.
45. Lindsay J. K., Hauser C. R. — *Ibid.*, 1957, vol. 22, p. 355.
46. Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1036.
47. Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 586.
48. Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П. — Там же, 1968, т. 182, с. 1331.
49. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Шиловцева Л. С. — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 554.
50. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1838.
50а. А. с. 667541 (СССР), 1976; РЖХим, 1980, 9Н109П.
51. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устынюк Ю. А. — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331.
52. Moynahan E. B., Popp F. D., Werneke M. F. — *J. Organometal. Chem.*, 1969, vol. 19, p. 229.
53. Singh P. P., Chand R., Rivest R. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, p. 45.
54. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Козлов Н. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 129.
55. Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Макаров Т. Г. — ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1517.
56. Jain S. C., Rivest R. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1970, vol. 32, p. 1579.
56а. Мионов В. А., Решетова М. Д., Ворона Н. И. — ЖОХ, 1979, т. 49, с. 2521.
57. Graham P. J., Lindsay R. V., Parshall G. W. et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, p. 3416.
58. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Устынюк Л. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1977.
59. Gaunt J. C., Shaw B. Z. — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 102, p. 511.
60. Crawford S. S., Firestein G., Kaesz H. D. — *Ibid.*, vol. 91, p. C57; Crawford S. S., Kaesz H. D. — *Inorg. Chem.*, 1977, vol. 16, p. 3193.
61. Booth D. J., Rockett B. W. — *Inorg. and Nucl. Chem. Letters*, 1970, vol. 6, p. 121.
62. Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M., Reed R. C. — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 84, p. 255.
63. Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1776.
64. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. и др. — ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 589.
64а. Несмеянов А. Н. — Химия ферроцена. М.: Наука, 1969.

646. Ursic S., Aspergere S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 1329.
65. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г. — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853.
66. Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1045.
67. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Бейноравичуте З. А. — ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 117.
68. Slocum D. W., Jones W. E. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 15, p. 262.
69. Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E. — Ibid., 1974, vol. 72, p. 227.
70. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С. — Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 1982.
71. Pauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1963, p. 2990.
72. Osgerby J. M., Pauson P. L. — Ibid., 1961, p. 4604.
73. Pauson P. L., Watts W. E. — Ibid., 1962, p. 3880.
74. Hauser C. R., Lindsay J. K. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 906.
75. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 120.
76. Решетова М. Д. Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1967.
77. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1958, p. 650.
78. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L. — Chem. and Ind., 1957, p. 209.
79. Bieher T. I., Dorsett M. T. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 2028.
80. Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1958, p. 656.
81. Gautheron B., Tirouflet J. — Compt. rend. C, 1964, vol. 258, p. 6443.
82. Gautheron M. M. B., Leblanc J.-C., Moise C. — Compt. rend. C, 1970, vol. 271, p. 1394.
83. Decombe J., Dormond A., Ravoux J.-P. — Ibid., 1964, vol. 259, p. 4289.
84. Decombe J., Ravoux J.-P., Dormond A. — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1261.
85. Decombe J., Ravoux J.-P., Dormond A. — Compt. rend. C, 1964, vol. 258, p. 2348.
86. Dormond A., Decombe J. — Ibid., 1968, vol. 267, p. 693.
87. Osgerby J. M., Pauson P. L. — Chem. and Ind., 1958, p. 196.
88. Lednicer D., Lindsay J. K., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 653.
89. Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D. — Ibid., 1957, vol. 22, p. 717.
90. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 163.
91. Blubitz D. E. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 23, p. 225.
92. Dixneuf P. These doct. sci. phys. Univ. Rennes, 1971, 156 p.; РЖХим, 1975, 22Ж347.
93. Dixneuf P. — Compt. rend., 1969, p. 424.
94. Izumi H. Магусита дэнко гихо. Matsushita Elec. Works. Techn. Rept., 1974, N 9, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
95. Pennie J. T., Bieher T. J. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 3535.
96. Lorkowski H.-J., Kieselack P. — Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 3619.
97. Lorkowski H.-J. — J. prakt. Chem., 1964, Bd. 23, S. 98.
98. Haddlington M., Rockett B. W., Nelhans A. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1436.
99. Pat. 3925410 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 17П347П.
100. Shirafuji T., Oddira A., Yamamoto Y., Nozaki H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2884.
101. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
102. Тутубалина А. И. — В кн.: Нефть и газ и их продукты. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1971, с. 178, РЖХим, 1972, 6Ж630.
103. Kondo T., Yamamoto K., Danda H., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 361.
104. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1696.
105. Uher M., Toma S. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, vol. 36, p. 3056.
- 105a. Oda N., Ueda T., Ito I. — Chem. Pharm. Bull., 1979, vol. 27, p. 2855.
106. Evans J. B., Marr G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1972, p. 2502.
107. Uher M., Toma S. — In: Zb. pr. Chemickotechnol. fak. SVŠT. 1971. Bratislava, 1972, p. 49; РЖХим, 1974, 8Ж472.
108. Marr G., White T. M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 1955.
109. Toma S., Kalužayová E. — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 540.
- 109a. Pat. 2553787 (BRD), 1977; С. А., 1977, vol. 87, 168204.
110. Dabard R., Dixneuf P. — Compt. rend. C, 1967, vol. 265, N 5, p. 324.
111. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 167.
112. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П. и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
113. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1767.
114. Davison A., Rudie A. W. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 169, N 1, p. 69.
115. Schlögl K., Walser M. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, N 5, S. 1515.
116. Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Chem. Soc. C, 1971, N 23, p. 4000.
117. Marr G., Peet J. H., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, N 2, p. P17.

118. Tirouflet J., Moise C. — *Compt. rend. C.*, 1966, vol. 262, N 26, p. 1889.
119. Moise C. — *Bull. Soc. chim. France*, 1969, N 4, p. 1182.
120. Moise C., Tirouflet J. — *Ibid.*, 1970, N 6, p. 2656.
121. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, N 6, p. 1241.
122. Slocum D. W., Silverman B., Rockett B. W., Hauser C. R. — *J. Org. Chem.*, 1967, vol. 32, N 2, p. 464.
123. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — *Chem. and Ind.*, 1964, N 44, p. 1831.
124. Peet J. H., Rockett B. W. — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 1973, N 1, p. 106.
125. Peet J. H., Rockett B. W. — *Chem. Commun.*, 1968, N 3, p. 120.
126. Habib M. J. A., Watts W. E. — *J. Chem. Soc.*, 1970, N 18C, p. 2552.
126a. McVey S., Morrison J. G., Pauson P. L. — *Ibid.*, 1967, N 19C, p. 1847.
127. Falk H., Schlögl K., Steyrer W. — *Monatsh. Chem.*, 1966, Bd. 97, S. 1029.
128. Reich-Rohrwig P., Schlögl K. — *Ibid.*, 1968, Bd. 99, N 5, S. 1752.
129. Gokel G., Hoffmann P., Kleimann H. et al. — *Tetrahedron Letters*, 1970, N 21, p. 1771.
129a. Marr G. — *J. Organometal. Chem.*, 1967, vol. 9, N 1, p. 147.
130. Knox G. R., Morrison J. G., Pauson P. L. — *J. Chem. Soc.*, 1967, N 19C, p. 1842.
130a. Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E. — *Ibid.*, 1966, N 3C, p. 251.
131. Slocum D. W., Jones W. E., Crimmins T. F., Hauser C. R. — *J. Organ. Chem.*, 1969, vol. 34, N 6, p. 1973.
132. Morris D. R., Rockett B. W. — *J. Organometal. Chem.*, 1972, vol. 40, N 1, p. C21.
133. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W. — *Ibid.*, 1971, vol. 32, p. 227.
134. Knox G. R., Munro J. D., Pauson P. L. et al. — *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4619.
135. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Решетова М. Д. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, p. 335.
136. Твердозлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Чикишева Г. Ю. — *ЖОрХ*, 1976, т. 12, с. 2335.
137. Твердозлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Шемякин А. И. — *Там же*, с. 335.
138. Твердозлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Шемякин А. И. — *Там же*, с. 2512.
139. Твердозлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В. — *Там же*, с. 359.
140. Allenmark S., Kalen K., Sandblom A. — *Chem. scr.*, 1975, vol. 7, p. 97.
141. Allenmark S. — *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 371.
142. Dixneuf P. — *Ibid.*, 1971, p. 1561.
143. Dixneuf P., Dabard R. — *Bull. Soc. chim. France*, 1972, p. 2847.
144. Marquarding D., Klusacek H., Gokel G. et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 5389.
145. Gokel G. W., Ugi I. K. — *J. Chem. Educ.*, 1972, vol. 49, p. 294.
146. Gokel G. W., Ugi I. K. — *Angew. Chem.*, 1971, Bd. 83, S. 178.
147. Stüber S., Ugi I. — *Synthesis*, 1973, S. 309.
148. Allenmark S., Kalen K. — *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3175.
149. Gokel G. W., Marquarding D., Ugi I. K. — *J. Org. Chem.*, 1972, vol. 37, p. 3052.
150. Gokel G., Hoffmann P., Klusacek H. et al. — *Angew. Chem.*, 1970, Bd. 82, S. 77.
151. Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B. — *Compt. rend. C.*, 1975, vol. 280, p. 1045.
152. Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B. — *Ibid.*, 1974, vol. 278, p. 1347.
153. Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B. — *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2207.
154. Marquarding D., Klusacek H., Gokel G. et al. — *Angew. Chem.*, 1970, Bd. 82, S. 360.
155. Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W. et al. — *Ibid.*, 1972, Bd. 84, S. 164.
156. Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W. et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 482.
157. Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M. — *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 4405.
157a. Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Реутов О. А. — *ДАН СССР*, 1977, т. 236, с. 371.
157b. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Троицкая Л. Л. и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 1528.
158. Hayashi T., Mise T., Kumada M. — *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 4351.
159. Hayashi T., Mise T., Mitachi S. et al. — *Ibid.*, 1976, p. 1133.
160. Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, p. 3718.
161. Schlögl K., Fried M. — *Monatsh. Chem.*, 1964, Bd. 95, S. 558.
162. Marquarding D., Hoffmann P., Heitzer H., Ugi I. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 1969.
163. Eberle G., Ugi I. — *Angew. Chem.*, 1976, Bd. 88, S. 509.
164. Urban R., Eberle G., Marquarding D. et al. — *Ibid.*, 1976, Bd. 88, S. 644.
165. Mueller-Westernhoff U. — *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4639.
166. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А. — *ДАН СССР*, 1960, т. 133, с. 1105.
167. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А. — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1963, с. 1972.
168. Combs C. S., Ashmore C. I., Bridges A. F. et al. — *J. Org. Chem.*, 1969, vol. 34, p. 1511; *Pol. J. Chem.*, 1978, vol. 52; 1980, vol. 54; *Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim.*,

- 1977, vol. 25; 1977, vol. 25; *Patin H., Mignani G., Mahe C. et al.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, p. 93.
- 168a. *Herrmann R., Ugi I.* — Angew. Chem., 1978, Bd. 90, S. 734.
169. *Bruce M. I., Stone F. G. A., Thomson B. J.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 77, p. 77.
170. *Weliky N., Gould E. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742.
171. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вильчевская В. Д.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
172. *Mashburn T. A., Jr., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1671.
173. *Несмеянов А. Н., Крицкая И. И., Антипина Т. В.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1777.
174. *Несмеянов А. Н., Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2160.
175. *Несмеянов А. Н., Чуранов С. С., Устынюк Ю. А., Перевалова Э. Г.* — Там же, 1966, с. 1648.
176. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
177. *Schlögl K., Mohar A.* — Naturwissenschaften, 1961, Bd. 48, S. 376.
178. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1558.
179. *Winslow E. C., Brewster E. W.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2987.
180. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1646.
181. *Yamakawa K., Hisatome M.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 2827.
182. *Yamakawa K., Ochi H., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905.
183. *Yamakawa K., Hisatome M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 52, p. 407.
184. *Чуранов С. С., Тихонина Н. А.* — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 597.
185. *Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim.*, 1975, vol. 23.
186. *Goldberg S. I., Loeble W. D., Tidwell T. T.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 4070.
187. *Rausch M. D., Pryde C. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
188. *Угуань-ли, Соколова Е. В., Лейтес Л. А., Петров А. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 887.
189. *Решетова М. Д., Янковский С. А., Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 1841.
190. *Horspool W. M., Thomson B. J.* — Tetrahedron Letters, 1974, с. 3529.
191. *Floris B.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
- 191a. *Chen Shi-chow, Eloffson R. M.* — Chem. and Ind., 1978, p. 64.
192. *Pat. 3564034 (USA)*, 1971; *C. A.*, 1971, vol. 74, 143979.
193. *Horspoll W. M., Sutherland R. G., Sutton J. R.* — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3085.
194. *Hill E. A.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 457.
195. *Rausch M. D., Siegel A.* — Ibid., 1968, vol. 11, p. 317.
196. *Коршаков В. В., Сосин С. Л., Алексеева В. П., Афонина Р. И.* — Высокмолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 779.
197. *Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 890.
198. *Nametkine N. S., Tyurine V. D., Nekhaev A. I. et al.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377.
199. *Pat. 3132165 (USA)*, 1964; РЖХим, 1966, № 6, Н95.
200. *Eisenstadt A., Cais M.* — Chem. Commun., 1972, p. 216.
201. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1967.
202. *Устынюк Ю. А., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 70.
- 202a. *Hisatome M., Koshikawa S., Chimura K. et al.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 225.
203. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B., Pogrebnyak A. A.* — Ibid., 1975, vol. 92, p. 341.
204. *Hisamoto M., Koshikawa S., Yamakawa K.* — Chem. Lett., 1975, p. 789.
205. *Hisatome M., Namiki T., Yamakawa K.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. C55; *Hisatome M., Minagawa S., Yamakawa K.* — Ibid., 1973, vol. 55, p. C82; *Hisatome M., Yamakawa K.* — Chem. Commun., 1973, p. 199.
206. *Устынюк Ю. А., Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 62.
- 206a. *Bunton C. A., Watts W. E.* — Tetrahedron Letters, 1977, p. 2049; *Bunton C. A., Carrasco N., Watts W. E.* — Ibid., 1980, vol. 21, p. 407.
- 206b. *Chen S. C., Lee C. C., Sutherland R. G.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 565.
207. *Beckwith A. L. J., Vickery G. G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1, 1975, p. 1818.
208. *Egger H.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 602.
- 208a. *Nekrasov Yu. S., Sizoi V. F., Zagorevskii D. V. et al.* — Org. Mass Spectrom., 1979, vol. 14, p. 22.
209. *Казакова Л. И., Лойм Н. М., Перевалова Э. Г., Парнес Э. Н.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 2306.
210. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2824.

241. Thörrer W., Zincke Th. — Chem. Ber., 1877, Bd. 10, S. 1473.
242. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Магомедов Г. Р., -И. — ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1159.
243. Rubalcava H. E., Thomson J. B. — Spectrochim. acta, 1962, vol. 18, p. 449.
244. Rubalcava H. E., Thomson J. B. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 310.
245. Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — Gazz. chim. ital., 1973, vol. 103, p. 911.
246. Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — Ann. chim. (Rome), 1974, vol. 64, p. 119.
247. Hester R. E., Cais M. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 283.
248. Lillya C. P., Sahatjian R. A. — Ibid., 1971, vol. 32, p. 371.
249. Olah G. A., Mo Y. K. — Ibid., 1973, vol. 60, p. 311.
250. Rimmelin P., Sommer J., Sandström J., Seita J. — Ibid., 1976, vol. 114, p. 175.
251. Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорганич. химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т. 1, с. 415.
252. Floris B., Illuminati G., Jones P. E., Ortaggi G. — Coord. Chem. Revs, 1972, vol. 8, p. 39.
253. Несмеянов А. Н., Шульгин Г. Б., Рыбинская М. П., Петровский П. В. — ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 599.
254. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Григорьева О. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1171.
255. Rinehart K. L., Jun., Kittle P. A., Ellis A. F. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
256. Bozak R. E., Sorensen H. M., Riley R. G. — Chem. Commun., 1969, p. 520.
257. Horspool W. M., Stanley P., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1365.
258. Bozak R. E., Riley R. G., Fawns W. P., Javaheripour H. — Chem. Lett., 1974, p. 167.
259. Казакова Л. И., Лойм Н. М., Парнес В. Н. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1577.
260. Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J. — Tetrahedron Letters, 1959, p. 16.
261. Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
262. Shirota Y., Yoshida K., Nogami T., Mikawa H. — Chem. Lett., 1973, p. 1271.
262a. Shirota Y., Nagata J., Nakano Y. et al. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 14.
263. Berger K. R., Biehl E. K., Reeves P. C. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 477.
263a. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1550.
263b. Hayakawa Y., Yokoyama K., Noyori R. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 1791.
264. Mauldin C. H., Biehl E. R., Reeves P. C. — Tetrahedron Letters, 1972, p. 2955.
265. Kursanov D. N., Parnes Z. N., Loim N. M. — Synthesis, 1974, p. 633.
265a. Backer C., Horspool W. M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1979, p. 1862.
266. Toma S., Salisova H., Solcaniova E. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 90, p. 335.
266a. Bunton C. A., Crawford W., Watts W. E. — Tetrahedron Letters, 1977, p. 3755.
267. Nechtler H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 754.
268. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1563.
269. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. — Ibid., 1971, p. 1554.
270. Sevenair J. P., Lewis D. H., Pouder B. W. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4061.
271. Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А., Займовская Т. А. — ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 614.
272. Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Лецева И. Ф., Сазонова В. А. — Там же, 1975, т. 222, с. 848.
273. Horspool W. M., Sutherland R. G. — Chem. Commun., 1967, p. 786.
274. Habib M. J. A., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 361.
275. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185.
276. Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2556.
277. Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 76, p. 73.
278. Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G. — Ibid., 1974, vol. 78, p. 241.
279. Tirouflet J., Laviron E., Moise C., Mugnier Y. — Ibid., 1973, vol. 50, p. 241.
280. Pittman Ch. U. — Tetrahedron Letters, 1967, p. 3619.
281. Yamakawa K., Hismatome M., Sako Y., Ichida S. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
282. Baker C., Horspool W. M. — Chem. Commun., 1971, p. 615.
283. Jutz C. — Tetrahedron Letters, 1959, p. 1.
284. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Родионова Н. А. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 355.
284a. Ceccon A., Gentiloni M., Sella L. et al. — Gazz. chim. ital., 1977, vol. 107, p. 439.
285. Cais M., Eisensitadt A. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
286. Sime R. L., Sime R. J. — Ibid., 1974, vol. 96, p. 892.
287. Agranat I., Aharon-Shalom E. — Ibid., 1975, vol. 97, p. 3829.
287a. Pat. 53-37645 (Japan), 1978; РЖХим, 1979, 3Н148П.
287b. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1976, vol. 24.
288. Cais M., Modiano A., Ravch A. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5607.

- 258a. *Ceccon A., Giacometti G., Venzo A. et al.* — *J. Organometal. Chem.*, 1980, vol. 185, p. 231.
259. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — *ДАН СССР*, 1964, т. 154, с. 1393.
260. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И., Исаева Л. С.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 2017.
- 260a. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н. и др.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 2175.
261. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сурков Б. А., Крамаров В. М.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 215, с. 1128.
- 261a. *Chisholm M. H., Potkul R. K.* — *Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem.*, 1978, vol. 8, p. 65.
262. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, с. 558.
263. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* — Там же. 1973, с. 142.
- 263a. *Vinton C. A., Carrasco N., Watts W. E.* — *Chem. Commun.*, 1977, p. 529.
264. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И.* — *ДАН СССР*, 1967, т. 176, с. 1317.
265. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, с. 681.
266. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. и др.* — Там же. 1965, с. 2061.
- 266a. *Culli N., Quail W. D., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1978, vol. 152, p. C9.
- 266b. *Culli N., Quail W. D., Watts W. E.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II*, 1979, p. 1148.
267. *Несмеянов А. Н., Зудкова Г. И., Сазонова В. А.* — Там же. 1969, с. 1171.
268. *Nielsen A. T., Norris W. P.* — *J. Org. Chem.*, 1976, vol. 41, p. 655.
269. *Pat. 3957840 (USA)*, 1976; *РЖХим*, 1977, 1П272П.
270. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Никитин О. Т.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, с. 1096.
271. *А. с. 493479 (СССР)*, 1976; *Опубл. в Б. И.*, 1975, № 44; *РЖХим*, 1976, 20Н123П.
272. *А. с. 419528 (СССР)*, 1975; *Опубл. в Б. И.*, 1974, № 10; *РЖХим*, 1976, 8Н119П.
273. *Gal A., Kohn D. H., Cais M.* — *Isr. J. Chem.*, 1970, vol. 8, p. 15.
274. *Gal A., Cais M., Kohn D. H.* — *J. Polym. Sci. A-1*, 1971, vol. 9, p. 1853.
275. *Устынюк Ю. А.* Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1962.
276. *Pat. 2709175 (USA)*, 1955; *цит. по: Johnson J. C. Metallocene technology (Chem. Technol. Rev.; N 14), Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp.*, 1973, p. 100.
277. *Neuse E. W., Quo E.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1966, vol. 39, p. 1508.
278. *Shiga M., Motoyama I., Nata K.* — *Ibid.*, 1968, vol. 41, p. 1891.
279. *Neuse E. W., Trifan D. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, vol. 85, p. 1952.
280. *Wende A., Lorkowski H.-J.* — *Plast. und Kautsch.*, 1963, Bd. 10, S. 32.
281. *Gal A., Cais M., Kohn D.* — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, vol. 15, p. 1571.
282. *Neuse E. W., Quo E.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1965, vol. 38, p. 931.
283. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — *J. Polym. Sci. Pt B*, 1964, vol. 2, p. 295.
284. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — *ДАН СССР*, 1959, т. 126, с. 307.
285. *Goldberg S. I.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, p. 3022.
286. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Петров Э. И.* — *ДАН СССР*, 1963, т. 152, с. 875.
- 286a. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — *Chem. and Ind.*, 1963, p. 860.
287. *Lorkowski H.-J.* — *J. prakt. Chem.*, 1965, vol. 27, p. 6.
288. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — *Chem. Commun.*, 1970, p. 729.
289. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — *Synth. Inorg. and Metal-org. Chem.*, 1972, vol. 2, p. 129.
290. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 217, с. 840.
291. *Abram T. S., Watts W. E.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 1975, p. 113.
292. *Watts W. E.* — *Ibid.*, 1976, p. 804.
293. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Sutton J. R.* — *Canad. J. Chem.*, 1970, vol. 48, p. 3542.
294. *Horspool W. M., Thomson B. J., Sutherland R. G.* — *Synth. Inorg. and Metal-org. Chem.*, 1973, vol. 3, p. 149.
295. *Kerber R. C., Ehnolt D. J.* — *Synthesis*, 1970, p. 449.
296. *Cameron T. S., Maquire J. F., Turbitt T. D., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 49, p. C79.
297. *Cameron T. S., Maquire J. F.* — *Acta crystallogr.*, 1974, vol. B30, p. 1357.
298. *Abram T. S., Watts W. E.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 1975, p. 116.
- 298a. *Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А.* — *ДАН СССР*, 1980, т. 252, с. 630.
299. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 1973, p. 17.
300. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материцкова Р. Б.* — *ДАН СССР*, 1961, т. 136, с. 1096.
301. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Там же. 1956, т. 109, с. 543.
302. *Lee C. C., Chen S. C., Pannekoek W. J., Sutherland R. G.* — *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 118, p. C47; *Canad. J. Chem.*, 1977, vol. 55, p. 1024.
- 302a. *Hisatome M., Yamakawa K.* — *J. Organometal. Chem.*, 1977, vol. 133, p. C9.
- 302b. *Ortaggi G., Riccio P., Tritto I.* — *J. Org. Chem.*, 1979, vol. 44, p. 2920.
303. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 57, p. C28; *Ab-*

- ram T. S., Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1536.
304. De Groot A. D., De Haaan M., Hanekamp H. B. et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 241.
305. Turbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Commun., 1972, p. 947.
306. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
307. Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
308. Pat. 2694721 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 15955.
309. Weinmayr V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
310. Riemschneider R., Helm D. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
311. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 253.
312. Rinehart K. L., Michejda C. Y., Kittle P. A. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 38.
313. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 352.
314. Patin H., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, Pt 2, 1973, p. 2413, XVIII.
315. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. — ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 390.
- 315a. Cais M., Eisenstadt A. — Omagiu Raluca Ripan, 1966, p. 179; C. A., 1967, vol. 67, p. 54246.
3156. Fry A. J., Krieger R. L., Agranat I. et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4803.
316. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 303.
317. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1972, vol. 35, p. C30.
318. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1973, vol. 61, p. 1245.
319. Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1845.
320. Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E. — Chem. and Ind., 1960, p. 204.
321. Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E. — Ibid., 1960, p. 1245.
322. Berger A., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2274.
323. Cais M., Eisenstadt A. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1148.
- 323a. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. et al. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1418.
324. James M. I., Plesch P. H. — Chem. Commun., 1967, p. 508.
325. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 403.
326. Ashkenazi P., Cais M. — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 1106.
327. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 49.
328. Crawford W., Watts W. E. — Ibid., 1976, vol. 110, p. 257.
329. Turbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Commun., 1973, p. 182.
330. Сурков Б. А. Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
331. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устьянук Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 556.
332. Sasaki Y., Pittman Ch. U., Jr. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3723.
333. Kaufman D., Kupper R. — Ibid., 1974, vol. 39, p. 1438.
- 333a. Abram T. S., Crawford W., Knipe A. C. et al. — Proc. Roy. Irish Acad., 1977, vol. B77, p. 317;
334. Abram T. S., Watts W. E. — Chem. Commun., 1974, p. 857.
335. Abram T. S., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 87, p. C39; J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1527.
336. Abram T. S., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. C16.
337. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 555.
338. Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. P59.
339. Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Лещева И. Ф. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 858.
340. Easton A. M., Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1972, p. 2290.
341. Постнов В. Н., Лещева И. Ф., Сазонова В. А. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорганической химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т. 1, с. 604.
- 341a. Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Сазонова В. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2172.
3416. Zmuda H. — Tetrahedron Letters, 1979, p. 4221.
342. Hill E. A., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4216.
343. Richards J. H., Hill E. A. — Ibid., 1959, vol. 81, p. 3484.
344. Trijan D. S., Bacskai R. — Tetrahedron Letters, 1960, N 13, p. 1.
345. Hill E. A., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3840.
346. Hall D. W., Hill E. A., Richards J. H. — Ibid., 1968, vol. 90, p. 4972.
347. Hon F. H., Tidwell T. T. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
- 347a. Cully N., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 182, p. 99.
348. Ware J. C., Traylor T. G. — Tetrahedron Letters, 1965, p. 1295.
349. Казакова Л. И. Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.

350. *Cais M., Dannenberg J. J., Eisenstadt A.* et al. — *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1695.
351. *Dannenberg J. J., Levenberg M. K., Richards J. H.* — *Tetrahedron*, 1973, vol. 29, p. 1575.
352. *Несмеянов А. Н., Решетова М. Д., Перевалова Э. Г.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, с. 2746.
353. *Несмеянов А. Н., Казакова Л. И., Решетова М. Д.* и др. — Там же, 1970, с. 2804.
354. *Hill E. A., Wiesner R.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 509.
355. *Bunton C. A., Carrasco N., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1977, vol. 131, p. C21.
356. *Deno N. C., Jaruzelski J. J., Schriesheim A.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, p. 3044.
357. *Sheats J. E., Sabol E. J., Jr., Denney D. Z., El Murr N.* — *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 121, p. 73.
358. *Loim N. M., Malutschenko L. A., Parnes Z. N., Kursanov D. N.* — *Ibid.*, 1976, vol. 108, p. 363.
- 358a. *Ceccon A., Gobbo A., Venzo A.* — *Ibid.*, 1978, vol. 162, p. 311.
359. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 2*, 1974, p. 177.
360. *Deno N. C., Schriesheim A.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, p. 3051.
361. *Arnett E. M., Bushick R. D.* — *J. Org. Chem.*, 1962, vol. 27, p. 111.
362. *Larsen J. W., Ashkenazi P.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, p. 2140.
363. *Ratajczak A., Misterkiewicz B.* — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 91, p. 73.
364. *Hisatome M., Yamakawa K.* — *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3533.
365. *Dodey P., Gautheron B.* — *Ibid.*, 1975, p. 2981; *J. Chem. Res. Synop.*, 1977, p. 298.
- 365a. *Sok K. C. Y., Tainturier G., Gautheron B.* — *J. Organometal. Chem.*, 1977, vol. 132, p. 173.
366. *Brown N. M. D., Turbitt T. D., Watts W. E.* — *Ibid.*, 1972, vol. 46, p. C19.
- 366a. *Rocz. chem.*, 1977, vol. 5.
367. *Lupan S., Kapon M., Cais M., Herstein F. H.* — *Angew. Chem.*, 1972, Bd. 84, S. 1104.
368. *Gleister R., Seeger R., Binder H.* et al. — *Ibid.*, S. 1107.
369. *Dannenberg J. J., Richards J. H.* — *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4747.
370. *Wertheim G. K., Herber R. H.* — *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, p. 2106.
371. *Стукан Р. А., Губин С. П., Несмеянов А. Н.* и др. — *Теорет. и эксперим. химия*, 1966, т. 2, с. 805.
372. *Lesikar A. V.* — *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, p. 2746.
373. *Hisatome M., Yamakawa K.* — *Tetrahedron*, 1971, vol. 27, p. 2101.
374. *Казакова Л. И., Лещева И. Ф., Казуцына Л. А.* — *ЖОрХ*, 1976, т. 12, с. 131.
375. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Reutov O. A.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 59, p. C27.
376. *Richards J. H., Hill E. A., Garwood D. C., Levenberg M.* — *Angew. Chem.*, 1960, Bd. 72, S. 38.
377. *Sutherland R. G., Sutton J. R., Horspool W. M.* — *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3283.
378. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 49, p. C30.
379. *Feinberg J., Rosenblum M.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 4324.
380. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Koridze A. A., Reutov O. A.* — *J. Organometal. Chem.*, 1974, vol. 76, p. C15.
381. *Braun S., Abram T. S., Watts W. E.* — *Ibid.*, 1975, vol. 97, p. 429.
382. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — *ДАН СССР*, 1976, т. 228, с. 1368.
383. *Коридзе А. А., Петровский П. В., Губин С. П.* и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, с. 1675.
384. *Williams G. H., Traficante D. D., Seyferth D.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 60, p. C53.
385. *Коридзе А. А., Мозов А. И., Петровский П. В., Федин Э. И.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2156.
386. *Olah G., Liang G.* — *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, p. 1849.
387. *Braun S., Watts W. E.* — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 84, p. C33.
388. *Rausch M. D., Mark V.* — *J. Org. Chem.*, 1963, vol. 28, p. 3225.
389. *Nagai Y., Hooz J., Benkeser R. A.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964, vol. 37, p. 53.
390. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Грандберг К. И.* и др. — *ДАН СССР*, 1965, т. 160, с. 1075.
- 390a. *Jablonski C. R.* — *J. Organometal. Chem.*, 1979, vol. 174, p. C3.
391. *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Mokhov A. I.* et al. — *J. Organometal. Chem.*, 1977, vol. 136, p. 57; *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Gubin S. P.* et al. — *Ibid.*, p. 65; *Agranat I., Aharon-Shalom E., Fry A. J.* et al. — *Tetrahedron*, 1979, vol. 35, p. 733.
- 391a. *Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В.* и др. — *ДАН СССР*, 1978, т. 242, с. 117.
392. *Rosenblum M.* — In: *Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene*. N. Y. etc, 1965, vol. 1, p. 41.
- 392a. *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Gubin S. P., Fedin E. I.* — *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 93, p. C26.
393. *Cais M.* — *Organometal. Chem. Revs*, 1966, vol. 1, p. 435.

394. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — Adv. Chem. Ser., 1967, vol. 62, p. 532.
395. *Cais M.* — Rec. Chem. Progr., 1966, vol. 27, p. 177.
396. *Gleiter R., Seeger R.* — Helv. chim. acta, 1971, vol. 54, p. 1217.
397. *Gleiter R., Seeger R.* — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 903.
398. *Ballhausen C. Y., Dahl J. P.* — Acta chem. scand., 1961, vol. 15, p. 1333.
399. *Fitzpatrick J. D., Watts L., Pettit R.* — Tetrahedron Letters, 1966, p. 1299.
400. *Davis R. E., Simpson H. D., Grice N., Pettit R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 6688.
401. *Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G.* — Ibid., 1970, vol. 92, p. 829.
402. *Traylor T. G., Hanstein W., Berwin H. J. et al.* — Ibid., 1971, vol. 93, p. 5715.
403. *Traylor T. G., Ware J. C.* — Ibid., 1967, vol. 89, p. 2304.
404. *Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Setkina V. N. et al.* — Chem. Commun. 1975, p. 117.
405. *Forrester A. R., Hepburn S. P.* — Ibid., 1969, p. 698.
406. *Smalley A. W., Sullivan C. E., McEwen W. E.* — Ibid., 1967, p. 5; *Baxter S. G., Collins R. L., Cowley A. H., Sena S. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, N 3, p. 714.
407. *Ashkenazi P., Lupan S., Schwarz A., Cais M.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 817.
408. *Sonoda A., Moritani I., Yasuda S., Wada T.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 3075.
409. *Sonoda A., Moritani I.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 3522.
410. *Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 358.
411. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
412. *Marr G., Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
413. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. and Ind., 1958, p. 1144.
414. *Slocum D. W., Engelmann T. R., Jennings C. A.* — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
415. *Slocum D. W., Jennings C. A., Engelmann T. R. et al.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
416. *Peet J. H. J., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
417. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Федорова Л. А.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.
418. *Nugent M. J., Carter R. E., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6145.
419. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. и др.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.
420. *Richards J. H.* — Offic. Dig., J. Paint Technol. Eng., 1964, vol. 36 (479), p. 1433; C. A., 1965, vol. 62, p. 16004.
421. *Nugent M. J., Kummer R., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6141.
422. *Nugent M. J., Richards J. H.* — Ibid., p. 6138.
423. *Choi Chuck Lee, Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
424. *Чуранов С. С., Лосева М. В., Уварова Т. Н.* — Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 338.
425. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P.* — Chem. Commun, 1969, p. 846.
426. *Marr G., Ronayne J.* — Ibid., 1970, p. 350.

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

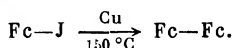
В данной главе описаны ферроцены, имеющие в качестве заместителя различные небензоидные ароматические группы, такие, как циклопропенильная, цимантренильная и тропилиевая. Здесь же описаны ди- и полиферроцены.

Ферроценовые производные ароматических гетероциклов в данной главе не рассматриваются. Методы их синтеза и некоторые свойства описаны в гл. 5, 10, 11, 17 и 18.

1. ДИ- И ПОЛИФЕРРОЦЕНЫ

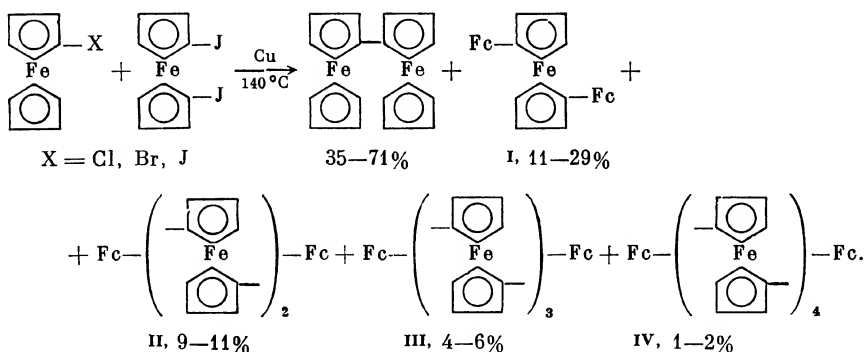
Ди- и полиферроценовые системы получают ди- или олигомеризацией производных ферроцена, или реже, взаимодействием замещенных циклопентадиенил-анионов с FeCl_2 .

Наиболее удобный метод синтеза диффероценила — сдвигание иодферроцена по Ульману. Выход диффероценила 80% и выше [1—4].



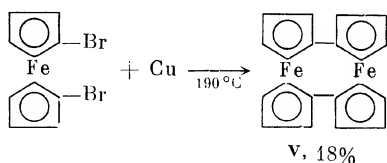
Диферроценилы с такими заместителями, как Cl [5, 6, 6a], Et [5, 6], CH_2NMe_2 [5, 6a, 7], COMe [6, 8, 9], COPh [10], COOMe [6, 8] и OMe [8a], получены аналогично из замещенных иод- и бромферроценов либо при взаимодействии галогенферроценов с ферроценильными производными меди и серебра в присутствии Cu.

Реакция Ульмана между галогенферроценами и 1,1'-дииодферроценом [11, 12] приводит к смеси диффероценила (основной продукт) и 1,1'-олигомерных ферроценов I—IV.

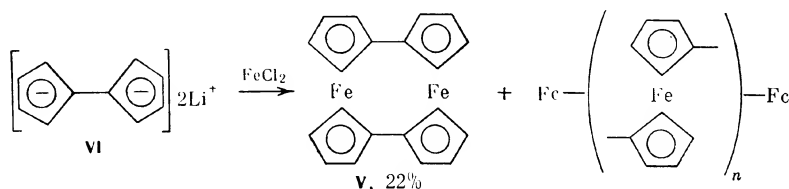


По реакции Ульмана из 1,1'-дииодферроцена получен 1,1'-диферроценилен [13], который можно рассматривать так же, как [0,0]ферроценофан (V). Выход ферроценофана V в этой реакции сильно зависит от чистоты 1,1'-дииодферроцена. Поэтому лучше брать 1,1'-дибромферроцен, который легко очистить [14].

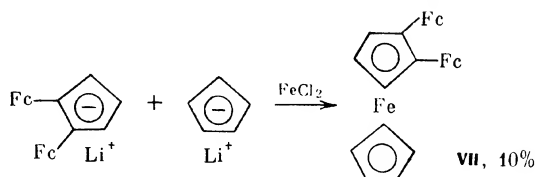
¹ Эта глава написана кандидатом химических наук В. П. Дядченко.



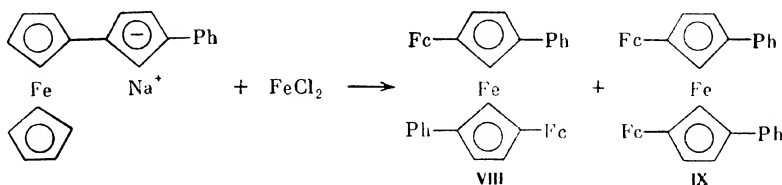
Осуществлен синтез соединения **V** взаимодействием дилитиевого производного фульвалена (**VI**) с FeCl_2 . При этом образуются также олигомерные ферроцены [15].



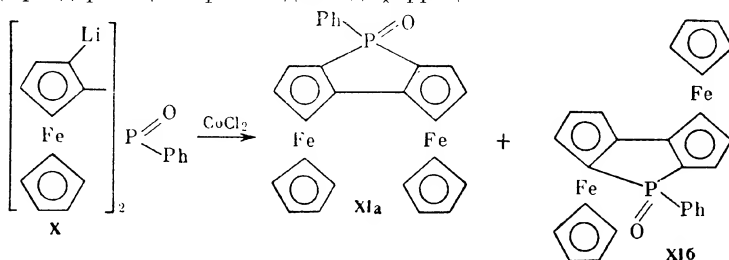
1,2-Диферроценилферроцен [1,2-терферроценил (**VII**)] синтезирован из диферроценилциклопентадиенил-аниона и $\text{C}_3\text{H}_5\text{—Li}^+$ [16].



Аналогично из 1-ферроценил-3-фенилциклопентадиенильного аниона получены 1-ферроценил-3-фенилферроцен и стереоизомерные 3,3'-дифенил-1,1'-терферроценилы (**VIII** и **IX**) [6].



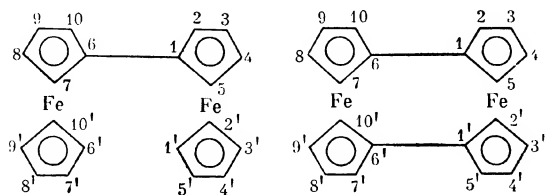
При действии безводного CoCl_2 на дилитиевое производное **X** получены фосфорсодержащие производные диферроценила **XIa** и **XIb** [17].



Ди- и полиферроцены получены из ферроценборных кислот [6, 18—20], из литий- [8а, 21—26] и магнийорганических [27] производных ферроценов, из ферроценильных соединений золота [28], меди, серебра [28а] и ртути [4, 29—36], а также при полирекомбинации ферроцена [37]. Эти методы синтеза кратко описаны в гл. 14, 16 и 18.

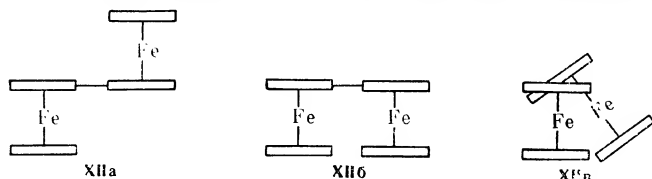
Если диферроценилы изучены довольно хорошо, то свойства высших олигомеров практически не исследованы.

Для производных диферроценила в настоящее время нет общепринятой номенклатуры. Мы будем пользоваться системой нумерации атомов углерода, предложенной в работе [9].



Аналогичная система нумерации предложена и для 1,1'-диферроценилена [13].

Диферроценил может быть в трех следующих конформациях [18]:

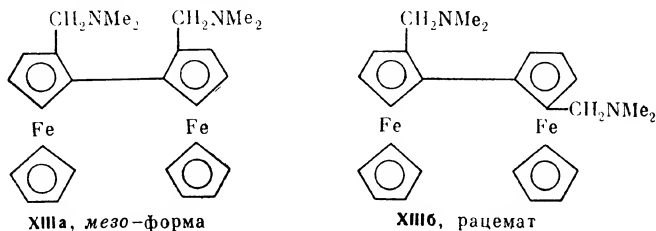


В кристалле молекулы диферроценила имеют зигзагообразную конформацию XIIa. Каждый ферроципильный фрагмент находится в конформации средней между призматической и антипризматической [38]. Аналогичная картина наблюдается и для 1',6'-диацетилдиферроценила, но конформация каждого сэндвича близка к призматической [39]. 1,1'-Диферроценилен (V) также имеет призматическую конфигурацию [40]. Атомы железа симметрично расположены в центрах ферроцениленовых фрагментов, а расстояние Fe—Fe составляет 3,984 Å, что исключает взаимодействие железо—железо. Расстояния $C_{(1)}-C_{(6)}$ и $C_{(1')}-C_{(6')}$ совпадают с расстоянием $C_{(1)}-C_{(6)}$ для диферроценила (1,48 Å). Эти данные исключают структуру с сильно искаженными ферроценовыми фрагментами, предложенную для соединения V на основании ПМР-спектра [13].

Между связанными друг с другом C_5H_4 -кольцами диферроценила существует сопряжение, что следует из bathochromного сдвига полосы, соответствующей $\pi-\pi$ -переходу, в диферроцениле (257 нм) по сравнению с ферроценом (220 нм) [1, 18]. В 2,10-дизамещенных диферроценилах этот переход проявляется в более длинноволновой области, чем в 2,7-производных, что связывают с различной энергией конформаций XIIa—XIIb, а, следовательно, с различной степенью сопряжения в этих соединениях [18].

Однако эффект сопряжения в диферроцениле, как и в других производных ферроцена, по-видимому, невелик. Так, более легкую по сравнению с ферроценом окисляемость диферроценила объясняют в основном сильным положительным индуктивным влиянием ферроценила как заместителя [41].

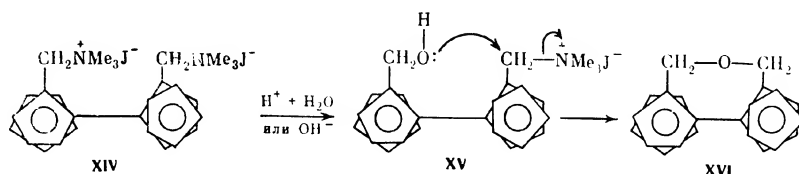
2,7- и 2,10-Дизамещенные диферроценилы могут иметь три стереоизомерные структуры. Отнесение конфигураций было сделано для бис-(диметиламинометил)диферроценилов XIII [42].



$$\text{Fc}-\text{Fc} + \text{MeCOCl} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{AlCl}_3} \text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COMe}.$$

40-46%

Специфика дифференциальной системы проявляется в образовании циклического эфира XVI при действии водных растворов кислот или оснований на бис-подметилат XIV.


$$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(III)C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe(II)C}_5\text{H}_5]^+, \quad [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(III)C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe(III)C}_5\text{H}_5]^{2+}.$$

XVII
XVIII

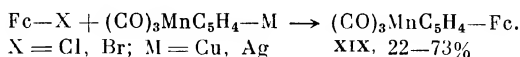
Катион XVII и его замещенные представляют интерес с точки зрения валентного состояния в них атомов железа. Так, в монокатионе XVII методами

мёссбауэровской и рентгеноэлектронной спектроскопии обнаружены атомы железа в степенях окисления $+2$ и $+3$ [48, 49]. В то же время в монокатионах $1',6'$ -диоддиферроценила и $1,1'$ -диферроценилена оба атома железа одинаковы и находятся в промежуточном валентном состоянии [49, 50] (см. гл. 4).

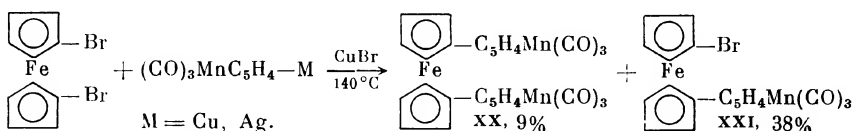
Масс-спектры диферроценила и его производных исследованы в работах [51, 52].

II. ЦИМАНТРЕНИЛФЕРРОЦЕН

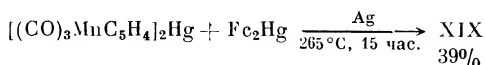
Цимантренилферроцен (XIX) впервые был получен при взаимодействии галогенферроценов с цимантренилмедью (выход 22—53%) или -серебром (выход 73%) [53, 54].



Реакция цимантренилсеребра или -меди с $1,1'$ -дибромферроценом приводит к $1,1'$ -дицимантренил- (XX) и 1 -бром- $1'$ -цимантренилферроценам (XXI) [55].



Позднее было обнаружено, что цимантренилферроцен образуется при нагревании смеси дицимантренилртути и диферроценилртути в присутствии металлического серебра [56].

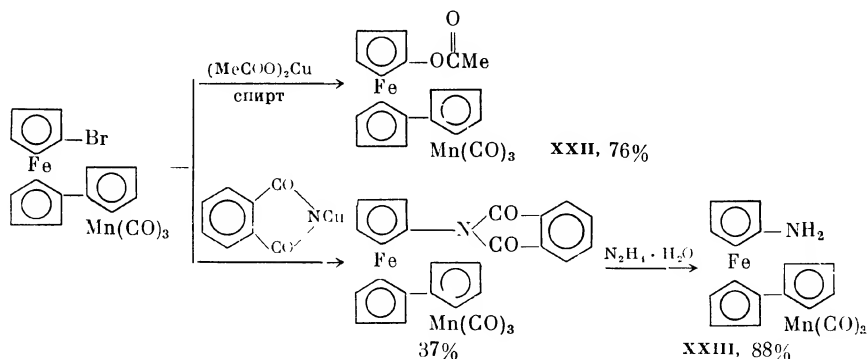


Цимантренилферроцен и его замещенные получены при действии SnCl_2 на эквимольную смесь цимантрениллития и литийферроценов в среде ТГФ—эфир при -70°C (выходы 30—34%) [226].

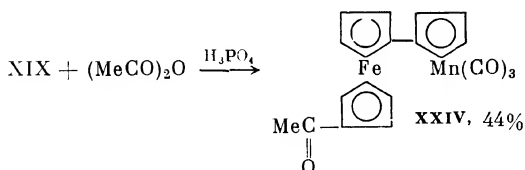
Попытки получить соединение XIX по Ульману из иодцимантрена и иодферроцена не привели к успеху: были синтезированы диферроценил, дицимантренил и цимантрен [56].

Реакцией 2-(диметиламинометил)ферроценилмеди или -серебра с цимантренилмедью или -серебром в ксилоле при 120°C получен 2-(диметиламинометил)ферроценилцимантрен, который превращен в иодметилат и затем в соответствующий карбинол [6а].

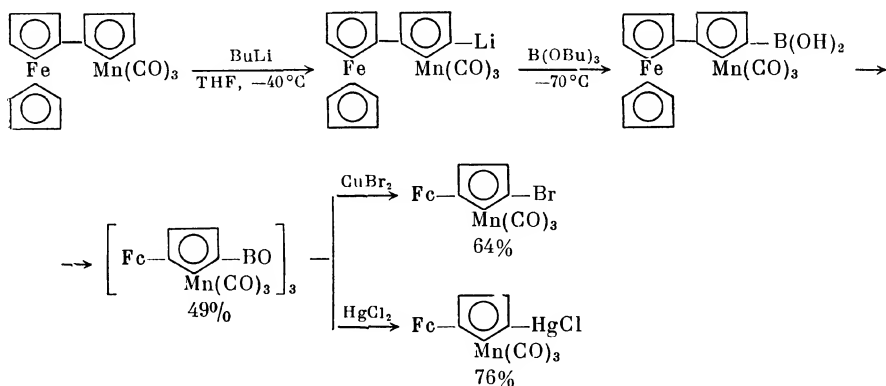
Из бромида XXI синтезированы ацетокси- (XXII) и аминопроизводные (XXIII) цимантренилферроцена [55].



Цимантранилферроцен представляет несомненный интерес с точки зрения сопоставления свойств металлоценов. Цимантранильная группа по отношению к ферроценильной является электроноакцепторной. Такое заключение основано на том, что окисление цимантранилферроцена (XIX) по атому железа затруднено по сравнению с ферроценом [55], а электрофильные реагенты атакуют незамещенное Cr-кольцо ферроценильной группы [57]. При ацетилировании соединения XIX уксусным ангидридом в присутствии H_3PO_4 образуется кетон XXIV.



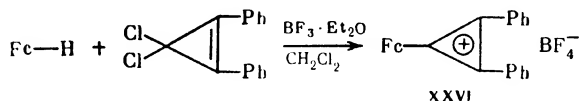
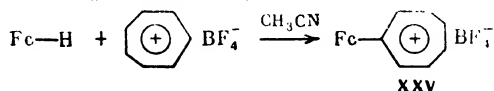
Напротив, металлирование бутиллитием происходит в цимантреновом фрагменте. Из литиевого производного получена соответствующая борная кислота, выделенная в виде ее ангидрида. При взаимодействии с бромидом меди и сулемой этот ангидрид дает бром- и ртутное производные [57].



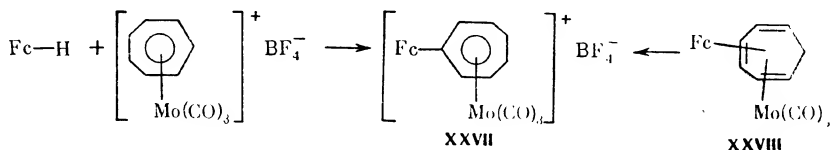
Таким образом, в зависимости от характера реагента реакция протекает либо в ферроценовой, либо в цимантреновой части молекулы.

III. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДРУГИХ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

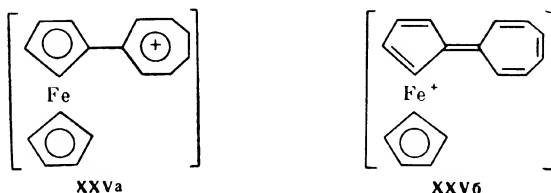
Ферроценовые производные тропилия XXV и циклопропенилия XXVI получены взаимодействием ферроцена и борфторида тропилия или 3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропена соответственно [58].



Аналогично идет реакция ферроцена с молибденовым комплексом тропилия [58]. При этом образуется соль XXVII. Соль XXVII может быть получена также отщеплением гидрид-иона от комплекса XXVIII.



Для катиона ферроценилтропилия возможна валентная таутомерия:

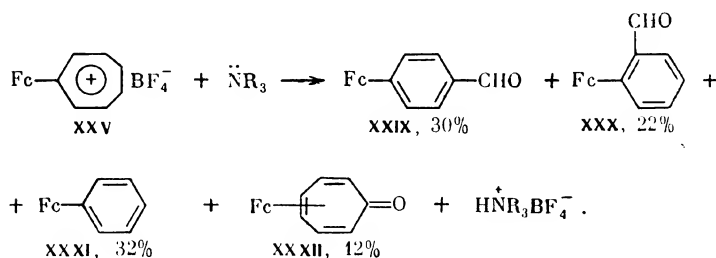


Однако спектр ПМР свидетельствует о том, что этот катион имеет строение XXVa, т. е. положительный заряд сосредоточен на семичленном кольце [58].

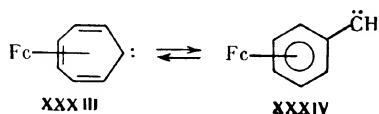
Рентгеноструктурное исследование борфторида ферроценилдифенилциклопропилия (XXVI) показывает, что ферроценовый сэндвич имеет призматическую конформацию [59]. По-видимому, $3dz^2$ -орбитали атома железа в катионе XXVI перекрываются с вакантными орбиталями трехчленного кольца. В пользу этого говорят следующие особенности структуры XXVI: трехчленное кольцо наклонено в сторону атома железа; длина С—С-связи, соединяющей трех- и пятичленное кольца, несколько увеличена; атом углерода Ср-кольца, связанный с трехчленным кольцом, слегка отклонен в сторону атома железа.

Восстановление соединений XXV и XXVI боргидридом натрия приводит к смеси изомерных ферроценилциклогептатриенов и дифенилциклопропенов соответственно [58].

При взаимодействии XXV с третичным амином происходит превращение семичленного цикла в шестичленный и образуются арилферроцены XXIX—XXXI. Кроме того, получается ферроценилтропон XXII [60].

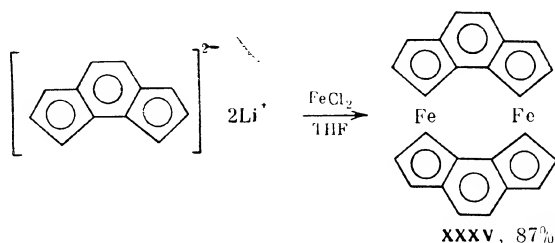


Предполагают [60], что эта реакция идет через промежуточное образование карбенов XXXIII и XXXIV, которые под действием кислорода дают карбонильные соединения XXIX, XXX и XXXI.



Фенилферроцен, вероятно, образуется при декарбонилировании ферроценилтропона (XXXII).

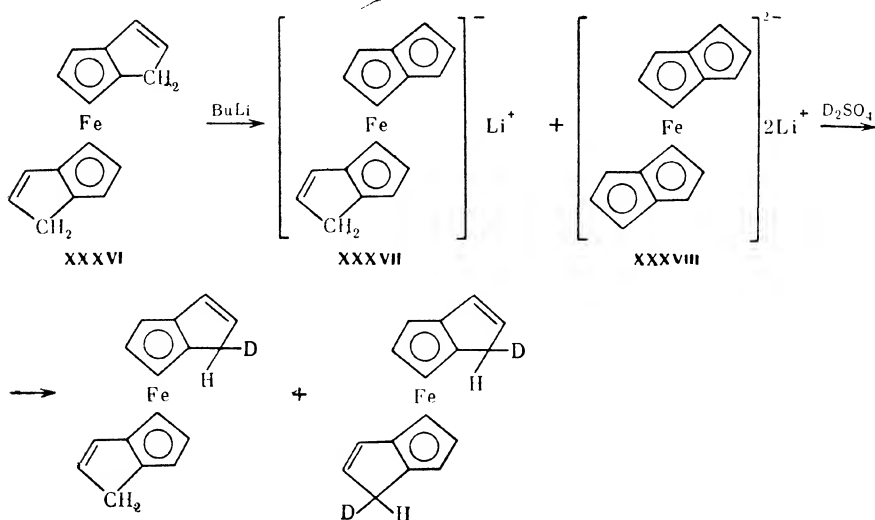
При действии FeCl_2 на дилитиевое производное асимм.индацена получено бис-асимм.индаценилжелезо XXXV, аналог диферроценилена [61, 62].



Центросимметричное строение соединения XXXV подтверждено рентгенографическим исследованием [62].

Ферроценовые производные циклопентадиенил-аниона в индивидуальном состоянии не выделены. При синтезе 1,1'- и 1,2-терферроценилов промежуточно получают 1,2-диферроценил- и 1-ферроценил-3-фенилциклопентадиенил-анионы [6, 16].

При действии бутиллития на соединение XXXVI образуются анион XXXVII и дианион XXXVIII, что подтверждается реакцией соединений XXXVII и XXXVIII с дейтеросерной кислотой [63].



О синтезе ферроценилрутенацилкетона см. гл. 3, раздел II. А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldberg S. I., Mayo D. W., Alford J. A. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 1708.
2. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 1093.
3. Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1802.
4. Rausch M. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2080.
5. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2831.
6. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.

- 6а. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T. et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
7. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1374.
8. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
- 8а. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 98.
9. Goldberg S. I., Matteson R. L. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 323.
10. Yamakawa K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
11. Roling P. V., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 729.
12. Rausch M. D., Roling P. V., Siegel A. — J. Chem. Soc. D, 1970, p. 502.
13. Hedberg F. L., Rosenberg H. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1258.
14. Cowan D. O., Levanda C. — Ibid., 1972, vol. 94, p. 9271.
15. Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P. — Ibid., p. 9272.
16. Goldberg S. I., Breland J. G. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
17. Eberhard L., Lampin J. P., Mathey F. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
18. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 3477.
19. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
20. Slocum D. W., Sugarman D. I. — Tetrahedron Letters, 1971, p. 3287.
21. Peet J. H. J., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
22. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W. — Ibid., 1971, vol. 32, p. 227; Davison A., Rudie A. W. — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1980, vol. 10, p. 391.
- 22а. Davison A., Rudie A. W. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 169, p. 69.
- 22б. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1171.
23. Watanabe H., Motojama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 790.
24. Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
25. А. с. 484222 (СССР)/ Василевская Г. К., Касперович Р. А., Сухинина Г. И.; цит. по РЖХим, 1977, 8Н104П.
26. Kovar R. F., Rausch M. D., Rosenberg H. — Organometal. Chem. Synth., 1971, vol. 1, p. 173.
27. Shechter H., Helling J. F. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
28. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
- 28а. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2141; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Моисеев С. К. — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 361; Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Sazonova V. A., Moiseev S. K. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C6.
29. Rausch M. D. — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
30. Несмеянова О. А., Перевалова Э. Г. — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1007.
31. Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3337.
32. Rausch M. D., Kovar R. F., Kraihanzel C. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1259.
33. Kasahara A., Izumi T. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 1256.
34. Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S. — Ibid., 1972, vol. 45, p. 951.
35. Neuse E. W., Crossland R. K. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. 344.
36. Izumi F., Kasahara A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1955.
37. Neuse E. W. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 387.
38. Macdonald A. C., Trotter J. — Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 872.
39. Bull. Acad. pol. sci., Sér. sci. chim., 1974, vol. 22.
40. Churchill M. R., Wormald J. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1970.
41. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарукова Н. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 832.
42. Schlögl K., Walser M. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
43. Goldberg S. I., Crowell J. S. — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 996.
44. Rausch M. D. — Ibid., 1964, vol. 29, p. 1257.
45. Yamakawa K., Ishibashi N., Arahawa K. — Chem. and Pharm. Bull. (Jap.), 1964, vol. 12, p. 119.
46. Rausch M. D., Gund T. M. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 463.
47. Levanda C., Bechgaard K., Cowan D. O., Rausch M. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 2964.
48. Cowan D. O., Park J., Barber M., Swift P. — Chem. Commun., 1971, p. 1444.
49. Morrison W. H., Hendrickson D. N. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.
50. Cowan D. O., Levanda C., Collins R. L. et al. — Chem. Commun., 1973, p. 329.
51. Ямагава К., Куру М. — Бунсэки Кюки, Anal. Instrum., 1975, vol. 13, p. 339; РЖХим, 1975, 24Б119.
52. Hisatome M., Ichida S., Yamakawa K. — Org. Mass Spectrom., 1976, vol. 11, p. 31.

53. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Клименко Л. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 735.
54. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н. и др. — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 1099.
55. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Бородин Л. С. — Там же, 1972, т. 207, с. 617.
56. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1918.
57. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., и др. — ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 356.
58. Cais M., Eisenstadt A. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
59. Sime R. L., Sime R. J. — Ibid., 1974, vol. 96, p. 892.
60. Ashkenazi P., Lupan S., Schwarz A., Cais M. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 817.
61. Katz T. J., Schulman J. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3169.
62. Katz T. J., Balogh V., Schulman J. — Ibid., 1968, vol. 90, p. 734.
63. Katz T. J., Rosenberger M. — Ibid., 1963, vol. 85, p. 2030.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

ВВЕДЕНИЕ

Ферроценильные производные металлов $C_5H_5FeC_5H_4-M$, в которых металл связан с углеродом пятичленного кольца, получены для различных непереходных (лития, натрия, калия, магния, ртути, селена, висмута, алюминия, таллия, германия, олова, свинца, мышьяка) и переходных металлов (железа, никеля, палладия, платины, марганца, рения, вольфрама, хрома, урана, титана, ниобия, циркония, гафния, меди, серебра, золота).

Реакционная способность исследована не для всех синтезированных ферроценилметаллов. Довольно хорошо изучены литий-, ртуть- и золотоорганические производные. Литий- и ртутьорганические соединения ферроценового ряда широко применяются для синтеза разнообразных производных ферроцена, в том числе металлоорганических. Это обусловлено доступностью и высокой реакционной способностью этих соединений, а также тем, что в ферроценовом ряду в отличие от бензольного не удастся прямым замещением водородов ввести галоген или нитрогруппу. Магниевые производные ферроцена труднодоступны.

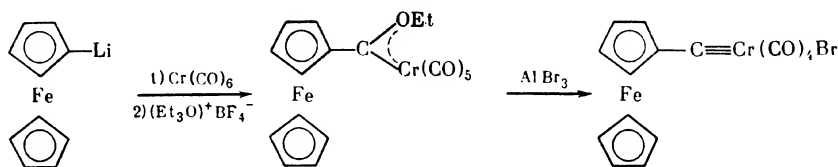
Металлоорганические соединения ферроценового ряда, в которых металл связан с углеродом заместителя, немногочисленны. Известны ферроценилметилные производные $C_5H_5FeC_5H_4CH_2-ML_n$ (см. гл. 12, раздел IX), металлизированные кетоны, например ферроценоилметилные производные $C_5H_5FeC_5H_4COCH_2-ML_n$ (см. гл. 10, раздел II) и ферроцепоилметаллы $C_5H_5FeC_5H_4CO-ML_n$ (см. гл. 10, раздел III и раздел I данной главы).

I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАЛЛОВ

Для получения ферроценилметаллов использованы главным образом реакции трех типов: 1) замена водорода ферроценового ядра на металл (металлирование ферроценов), 2) замена лития на металл в литийорганических производных ферроцена; 3) замена ртути на металл в меркурированных ферроценах.

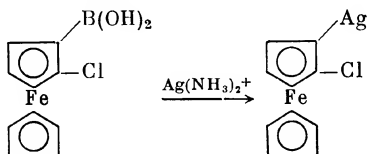
Ферроценовые производные лития, натрия, калия и ртути получают металлизированием ферроцена и замещенных ферроценов (см. гл. 3, разделы VI.A и VI.B). Недавно осуществлено аурирование ферроцена солями золото-содержащего оксониевого катиона $[(PPh_3Au)_3O]^+X^-$ (см. гл. 3, разделы VI.A и VI.B). Для производных ферроцена описано металлизирование соединениями переходных металлов — палладия, рения, марганца и золота (см. гл. 3, раздел VI.B).

Литийферроцены использованы для синтеза железо-, никель-, уран-, титан-, ниобий-, цирконий-, гафний-, медь-, серебро-, золото-, олово-, свинец-, таллий- и магнийорганических соединений (см. раздел II данной главы). При взаимодействии литиевых производных ферроцена и метилферроцена с карбонилами хрома, молибдена и вольфрама получены карбеновые комплексы, содержащие ферроценильную группу [1]. Из карбеновых комплексов при действии галогенидов алюминия или BCl_3 получены ферроценилкарбиновые соединения хрома, молибдена и вольфрама [1, 2].

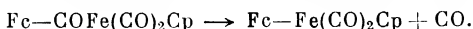


Ртутьорганические производные ферроценов превращены в ферроценовые соединения железа, палладия, платины, золота, алюминия и селена (см. раздел IV настоящей главы).

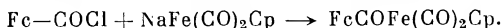
Помимо этих трех основных типов реакций, применяемых для получения ферроценметаллов, известно несколько синтезов, специфичных для отдельных металлов. Так, ферроцениллитий, свободный от примеси дилитийферроцена и ферроцена, готовят из галогенферроценов (см. гл. 9). Ферроценилацетиленид лития, реагируя с *cis*-(PMe₂Ph)₂PtCl₂, дает *trans*-(PMe₂Ph)₂Pt(Cl)(C≡CFC), при действии на это соединение HPF₆ получен катионный карбеновый комплекс платины [2a]. Ферроценовые производные серебра [3] образуются из ферроценборных кислот под действием аммиачного раствора солей серебра (см. гл. 16):



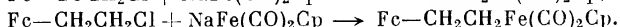
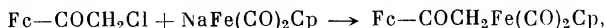
Железо- и вольфраморганические производные ферроцена получены декарбонилированием соответствующих ферроценоильных соединений [4]:



Ферроценоильные соединения синтезированы действием карбонилметаллат-анионов на хлорангидрид ферроценкарбоновой кислоты [4]:



Ферроценоилметильные и ферроценилэтильные производные ферроцена получены из карбонилметаллат-анионов, хлорацетилферроцена и β-галогензамещенного этилферроцена соответственно [4, 4a, 4б].



Описан ферроценилэтиленовый катионный комплекс π-циклопентадиенилдикарбонилжелеза [4в].

II. РЕАКЦИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Литийорганические производные ферроценового ряда вступают в разнообразные реакции замещения и присоединения, типичные для литийорганических соединений других классов. Литийферроцены благодаря их доступности играют значительную роль в синтезе производных ферроцена.

Через моно- и дилитийферроцены получена большая серия различных замещенных ферроценов (табл. 1). Важнейшие из них — ферроценборные и ферроценкарбоновые кислоты — нашли дальнейшее синтетическое применение.

Замена лития на группу B(OH)₂ осуществляется действием трибутилбората:

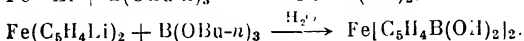
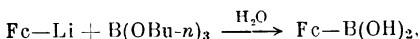


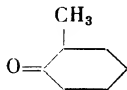
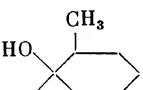
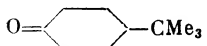
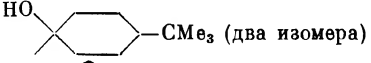
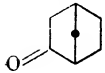
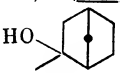
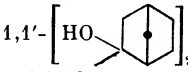
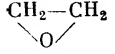
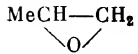
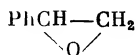
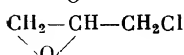


Таблица 1. Замещенные ферроцены, полученные из моно- и дилигийферроценов

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
H ₂ O	—H	0,4	[7]
D ₂ O	FeC ₁₀ H _{10-n} D _n (см. *)	94	[8]
CO ₂	—COOH	40	[9, 10]
	—COOH;	43;	[11—15]
	1,1'-(-COOH) ₂	35	
	1,1'-(-COOH) ₂	98	[16, 17]
CO ₂ ; CH ₂ N ₂	—CO ₂ Me;	28;	[18, 19]
	1,1'-(-CO ₂ Me)	8	
Ph ₂ CO	1,1'-(-CPh ₂ OH) ₂	80	[16, 20]
		—	[21]
		65	[22]
		—	[22]
		42	[23, 24]
	1,1'-[] ₂	6	[24]
Fe ₂ CO	—CF ₃ OH	60	[25]
	—CF ₃ OH;	53;	[26]
	—C(Fe)(<i>n</i> -Bu)OH	7	
PhCHO	—COPh	55	[26a]
FeCHO	—COFc	41	[26a]
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	—COC ₆ H ₄ OMe	66	[26a]
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CHO	—COC ₆ H ₄ Me	12	[26a]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	—COC ₆ H ₄ Cl	23	[26a]
MeCOCH=CHNMe ₂	—CH=CHCOMe;	9	[27]
	C ₃₂ H ₃₄ O ₅ Fe ₂ · H ₂ O (см. *)	—	
<i>n</i> -PrCOCH=CHNMe ₂	—CH=CHCOPr- <i>n</i> ;	17	[27]
	1,1'-(-CH=CHCOPr) ₂	4	
PhCOCH=CHNMe ₂	—CH=CHCOPh;	21;	[27]
	1,1'-(-CH=CHCOPh) ₂	7	
	—CH ₂ CH ₂ OH	31	[6]
	—CH ₂ CH(OH)Me	29	[6]
	—CH ₂ CH(OH)Ph	23	[6]
	—CH ₂ CH—CH ₂ ;	13;	[28]
	1,1'-[-CH ₂ CH—CH ₂] ₂	0,3	

* Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью.

Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литера- тура
EtOCH ₂ Cl	—CH ₂ OEt; 1,1'-(—CH ₂ OEt) ₂	10; —	[29]
PhCH ₂ Cl	H—(C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₄) _n —H (см.*)	42	[30]
EtBr	—Et; 1,1'-(—Et) ₂ ;	— —	[30]
	—Fc; —C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Et	2; 5	
EtJ	—Et; 1,1'-(—Et) ₂ ;	15; 12;	[30]
	—Fc; —C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Et; —(C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Et) ₂	4; 9,5; —	
CF ₃ CF=CF ₂	—CF=CF CF ₃ ;	—	[31]
	1,1'-(—CF=CF CF ₃) ₂	—	[31]
CF ₂ =CCl ₂	—CF=CCl ₂	83	[31a]
	1-Cl-1'-(—CF=CCl ₂)	4	[31a]
	1,1'-(—CF=CCl ₂) ₂	13	[31a]
Cl ₂ C=C(CN) ₂	Fc ₂ C=C(CN) ₂ (см.*); Fc—CCl=C(CN) ₂ (см.*); Fc—CH=C(CN) ₂ (см.*); Fc—CN (см.*)	0,5; 1; 1; 23	[31b]
C ₆ F ₅ COCl	—H; 1,1'-(—COC ₆ F ₅) ₂	32 21	[32]
C ₆ F ₅ Br	—H; —C ₆ F ₅	— —	[32]
C ₆ F ₆	—H; —C ₆ F ₅ ;	— —	[32]
	1,1'-(—C ₆ F ₅) ₂	—	
N ₂ O	—N=N—Fc	25	[9]
N ₂ O ₄	—NO ₂	—	[33]
PrONO ₂	—NO ₂	—	[34]
MeONH ₂	—NH ₂	8	[35]
PhCH ₂ ONH ₂	—NH ₂	1	[36]
PhN=C=O	—C(O)NHPh	9,7	[37]
C ₅ H ₅ N	1,1'-(—α-C ₅ H ₄ N) ₂ —α-C ₅ H ₄ N	30 32;	[16] [38, 39]
	1,1'-(—α-C ₅ H ₄ N) ₂	3	
Хинолин	—α-C ₉ H ₆ N; 1,1'-(—α-C ₉ H ₆ N) ₂	22; 7	[38, 40]
PhN ₃	—N=NNHPh; 1,1'-(—N=NNHPh) ₂	57; 24	[41]
p-MeC ₆ H ₄ SO ₂ N ₃	—N ₃ ; 1,1'-(—N ₃) ₂	28; 6	[41]
	—N=NNHFc	—	[41]
Fc—N ₃	—CO—Fc	59	[25]
Fc—CN	Fc ₂ BOH (см.*)	—	[42]
BF ₃ ·OEt ₂	—B(OH) ₂ ;	57;	[43—46]
B(OBu- <i>n</i>) ₃	1,1'-(—B(OH) ₂) ₂	15	
Me ₂ PCl	1,1'-(—PMe ₂) ₂	84	[46a]
Ph ₂ PCl	1,1'-(—PPh ₂) ₂	57	[46a, 47]

Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литера- тура
PhPCl ₂	Fe PPh (см. *)	53	[466, 46в]
(<i>m</i> -FC ₆ H ₄) ₂ PCl	1,1'-[(<i>m</i> -FC ₆ H ₄) ₂ P—] ₂	—	[47а]
(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ PCl	1,1'-[(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ P—] ₂	—	[47а]
(<i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄) ₂ PCl	1,1'-[<i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄) ₂ P—] ₂	—	[47а]
		39	[476]
	1,1'-[] ₂	84	[476]
PhAsCl ₂	Fe AsPh (см. *)	34	[466]
Me ₂ AsJ	1,1'-(-AsMe ₂) ₂	54	[46а]
Ph ₂ AsCl	1,1'-(-AsPh ₂) ₂	57	[46а]
S	Fe S S (см. *)	—	[48]
CuBr · PPh ₃	—Cu	72	[49а]
CuCl ₂ , (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ Li	—Fc; —C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃ ; (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	— —	[496]
[CuJ · PBu ₃] ₄ , O ₂	—Fc;	52	[7а]
	Fe Fe (см. *)	11	
AgNO ₃ · 3PPh ₃	—Ag	67	[49в]
ClAuPPh ₃	—AuPPh ₃	81	[49]
Cl ₃ AuPPh ₃	—AuCl(Fc)PPh ₃	52	[50]
MgBr ₂ , CO ₂	—COOH	72	[6]
TiCl ₄ ; Fc—J	—Ti(Fc) ₂	30	[51]
BrTi(NMe ₂) ₃	—Ti(NMe ₂) ₃ ; 1,1'-[—Ti(NMe ₂) ₃] ₂	50; 65	[5]
BrTi(NEt ₂) ₃	Ti(NEt ₂) ₃ ; 1,1'-[—Ti(NEt ₂) ₃] ₂	82; 73	[5]

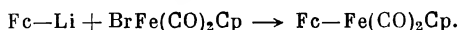
Таблица 1 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
Cl_2TiCp_2	$-\text{Ti}(\text{Fc})\text{Cp}_2$	50	[5a]
Cl_2NbCp_2	$-\text{Nb}(\text{Fc})\text{Cp}_2$	53	[5a]
Cl_2ZrCp_2	$-\text{Zr}(\text{Fc})\text{Cp}_2$	—	[5a]
Cl_2HfCp_2	$-\text{Hf}(\text{Fc})\text{Cp}_2$	—	[5a]
$\text{Cr}(\text{CO})_6; \text{Et}_3\text{OBF}_4^-$	$-\text{C}(\text{OEt})\text{Cr}(\text{CO})_5$	79	[1, 2]
$\text{BrFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	$-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	41	[4]
CoCl_2	$-\text{Fc};$	11;	[7]
	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-\text{Fc};$	5;	
	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Bu}-n$	6, 5;	
	$-\text{H}(-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-)_n-\text{H}$ (см. *)	74	[30]
$\text{CoCl}_2, \text{PhCH}_2\text{Cl}$	$-\text{CO}-[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}]-\text{CO}]_n-\text{Fc}$	—	[30]
$\text{ClNi}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$	$-\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$	31	[52]
ClUCp_3	$-\text{UCp}_3$	75	[53]
	$1,1'-(-\text{UCp}_3)_2$	60	[54]

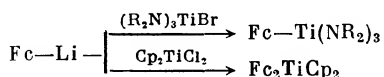
Примечание. Синтез ферроценильных производных IVB группы с помощью моно- и дилитийферроценов см. в гл. 15.

С помощью литийорганических соединений были синтезированы такие важные производные ферроцена, как ферроцениламин, нитро-, фтор-, азоферроцены, ферроценилазид, кремнийорганические соединения и др. (табл. 1).

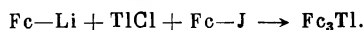
Заменой лития на другой металл получены различные ферроценилметаллы (табл. 1). Так, из моно- и дилитийферроценов при действии Cp_3UCl получены ферроценильные производные урана $\text{Fc}-\text{UCp}_3$ и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{UCp}_3)_2$ [53, 54]. При реакции ферроцениллития с $\text{BrFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ образуется соединение, в котором имеется σ -связь $\text{C}-\text{Fe}$ [4]:



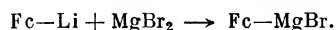
Моно- и дилитийферроцены реагируют с соединениями титана с образованием σ -ферроценильных производных титана [5, 5a]:



При взаимодействии ферроцениллития с TiCl_4 в присутствии иодферроцена получен триферроценилтитаний [51]:



При действии бромистого магния на ферроцениллитий образуется магнийорганическое соединение [6]:



Реакции ферроцениллития с CoCl_2 или с $[\text{CuJPR}_3]_4$ при последующем окислении молекулярным кислородом приводят к диферроценилу [7, 7a]. Взаимодействие $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$, $\text{Fc}-\text{Li}$ и $[\text{CuJPR}_3]_4$ после окисления O_2 дает смесь бис-фульвалендижелеза, ди- и триферроценилов [7a].

В настоящее время в ферроценовом ряду получено большое количество таких литийорганических соединений, в которых наряду с литием имеются другие заместители. Эти литийферроцены применяются для синтеза разнообразных гомо- и гетероаннуляриных дизамещенных ферроценов, а также для получения полизамещенных ферроценов. Наибольшее препаративное

Таблица 2. Ферроценовые соединения, полученные из литийорганических производных монозамещенных ферроценов

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
Fc—Me	CO ₂ ; CH ₂ N ₂	1'-COOMe; ?-1'-(COOMe) ₂	14; 6	[18]
	PrONO ₂	1'-NO ₂	7	[18]
	C ₆ H ₅ N	2-α-C ₆ H ₄ N; 3-α-C ₆ H ₄ N; 1'-α-C ₆ H ₄ N	2; 28; —	[38]
	CO ₂ ; CH ₂ N ₂	1'-COOMe; ?-1'-(COOMe) ₂	13; 5	[18]
Fc—Et	PrONO ₂	1'-NO ₂	18 *2	[18]
	CO ₂ ; CH ₂ N ₂	1'-COOMe ?-1'-(COOMe) ₂	23 —	[18]
Fc—Pr- <i>n</i>	PrONO ₂	1'-NO ₂	8	[18]
	Me ₃ SiCl	3-SiMe ₃	—	[19]
	Me ₃ SiCl (в присутствии спартеина)	3,1'-[SiMe ₃] ₂ ; 3-SiMe ₃ ; 1'-SiMe ₃	80; 2; 3	[55, 56]
	CO ₂ ; CH ₂ N ₂ (в присутствии спартеина)	3,1'-(COOMe) ₂	58	[55, 56]
Fc—Cl	CO ₂	2-COOH	18	[57, 58]
	MeJ	2-Me	72	[59]
	D ₂ O	2-D	96	[59]
	B(OBu) ₃	2-B(OH) ₂	62	[3]
	ClAuPPh ₃	2-AuPPh ₃	71	[61]
	ClNi(PPh ₃)Cp	2-Ni(PPh ₃)Cp	46	[52]
	CuCl ₂ ;	2-C ₆ H ₄ Mn(CO) ₃ ;	—	[496]
	(CO) ₃ MnC ₅ H ₄ Li	(1,2-ClC ₆ H ₃ FeCp) ₂ ; (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ C ₆ H ₄ Mn(CO) ₃	— —	
	Ph ₂ CO	2-Ph ₂ COH	26	[62]
	CO ₂	2-COOH	70	[62]
	CH ₂ O	2-CH ₂ OH	—	[59]
	CO ₂ ; CH ₂ N ₂	2-COOMe	—	[62]
Fc—OMe	D ₂ O	2-D	91	[59]
	AgNO ₃ · 3PPh ₃	2-Ag	46	[60]
	CuBr · PPh ₃	2-Cu	40	[60]
	ClAuPPh ₃	2-AuPPh ₃	43	[61]
	BrAuPPh ₃	2-AuPPh ₃	57	[61]
	CO ₂	2-COOH	73	[63]
	MeJ	2-Me	69	[63]
	MeJ	CpFeC ₅ H ₃ (Me)CH ₂ N ⁺ Me ₃ J ⁻ -1,2 CpFeC ₅ H ₃ (J)CH ₂ NMe ₂ -1,2	72 3, 3	[64] [65]
	D ₂ O	2-D; 3-D; 1,1'-D ₂	—	[66]
		2-D	—	[59, 67]
Fc—CH ₂ NMe ₂		2,5-D ₂	—	[68]
	B(OBu) ₃	2-B(OH) ₂	92	[59, 69, 70, 95]
	CH ₂ O	2-CH ₂ OH	75	[71—74]
	MeCHO	2-CH(OH)Me	70	[75]
	Me(CH ₂) ₂ CHO	CpFeC ₅ H ₃ (Me)CH=CHEt-1,2	45	[76]
	(MeJ; Na/Hg)			

*1 Аномальные или сложные продукты реакции иногда написаны полностью. *2 Выход определен на вступивший в реакцию ферроцен.

Таблица 2 (продолжение)

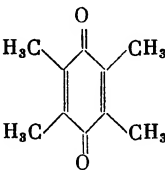
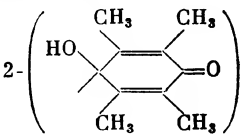
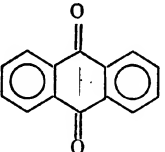
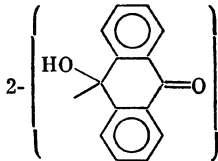
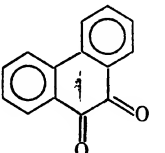
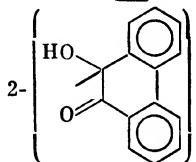
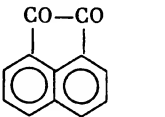
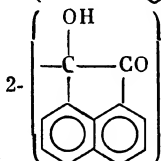
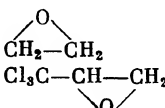
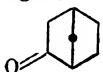
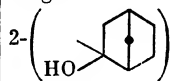
Исходное соедине- ние, Fc—R	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции *1	Выход, %	Литера- тура
Fc—CH ₂ NMe ₂	PhCHO	2-COPh	—	[77]
	Me ₂ CO	2-CMe ₂ OH	14	[66]
	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	71	[66, 78]
		3-CPh ₂ OH;	13;	[66, 78]
		1'-CPh ₂ OH;	10;	
		2,1'-(CPh ₂ OH) ₂	45	
	Fc—COMe	2-C(Me)(Fc)OH	30	[71, 75]
	Fc—COPh	2-C(Ph)(Fc)OH	32	[79]
	1) CO ₂ ; 2) MeLi	2-COMe	—	[79a]
	1) CO ₂ ; 2) EtLi	2-COEt	25	[79a]
	PhCN	2-COPh	50	[79a]
	Me ₂ NCHO	2-CHO	85	[80]
		2-CHNOH	47	[74]
		2- 	42 *2	[81]
		2- 	64 *2	[81]
		2- 	21 *2	[81]
		2- 	10 *2	[81]
		2-CH ₂ CH ₂ OH	—	[77]
		2-Cl	—	[82]
	PhNCO	2-CONHPh	31	[66]
	PhCN	2-COPh	58	[66, 83]
	HgCl ₂	2-HgCl	72	[84]
		2- 	55	[23]
	C ₅ H ₅ N	2-(α-C ₅ H ₄ N)	37	[75]
	Me ₃ SiCl	2-SiMe ₃	79	[85, 86]

Таблица 2 (продолжение)

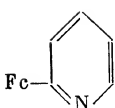
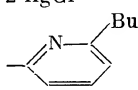
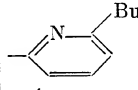
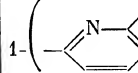
Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
Fc—CH ₂ Ne ₂	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ Si(1,2-Me ₂ NCH ₂ C ₅ H ₃ FeCp) ₂ ; 2-Si(Bu)Me ₂	55; 14	[85]
	Me ₂ SnCl ₂	Me ₂ Sn(1,2-Me ₂ NCH ₂ C ₅ H ₃ FeCp) ₂	—	[87]
	Me ₂ SnCl ₂ ; n-BuLi	2-Sn(Bu)Me ₂	85	[88]
	Bu ₂ SnBr ₂ ; n-BuLi	2-SnBu ₃ ; Bu ₂ Sn(1,2-CpFeC ₅ H ₃ CH ₂ NMe ₂) ₂	88; 8	[88]
	ClAuPPh ₃	2-AuPPh ₃	36	[61]
	Fc—CH ₂ NMe ₂ ·CuJ	2-Cu	62	[89]
	C ₂ Cl ₆	2-Cl	60	[90]
	FCIO ₄	2-F	—	[91]
	AgJ	2-Ag	69	[89a]
	CuCl ₂ ;	2-C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃ ;	—	[496]
	(CO) ₃ MnC ₅ H ₄ Li	(1,2-Me ₂ NCH ₂ C ₅ H ₃ FeCp) ₂ ; (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	—	
	[CuJPR ₃] ₄ , Fc—Li	2-Fc	—	[91a]
	CoCl ₂	2-(1,2-CpFeC ₅ H ₃ CH ₂ NMe ₂) (смесь двух изомеров)	85	[92]
Fc—CH ₂ CH ₂ NMe ₂	D ₂ O	2,5-D ₂	—	[68]
	Ph ₂ CO	2CPh ₂ OH	68	[93, 94]
	CH ₂ O	2-CH ₂ OH	49	[95]
	B(OBu) ₃	2-B(OH) ₂	50	[95]
	CoCl ₂	2-(1,2-CpFeC ₅ H ₃ CH ₂ CH ₂ NMe ₂) (смесь двух изомеров)	—	[95]
	PhNCO	2-CONHPh	35	[93]
	PhNCS	2-CSNHPh	33	[93]
	PhCN	2-COPh	62	[93]
	C ₂ Cl ₆	2-Cl	30	[93]
	HgCl ₂	2-HgCl	12	[93]
Fc—CH(Me)NMe ₂	CH ₂ O	2-CH ₂ OH	58	[96]
	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	32	[96]
	ClSiMe ₃	2-SiMe ₃	61	[96, 96a]
	MeJ	2-Me	66	[96]
	EtJ	2-Et	47	[96]
	Me ₂ PCl	2-PMe ₂ ;	—	[96a]
		2,1'-(PMe ₂) ₂	—	
	Ph ₂ PCl	2-PPh ₂ ;	50	[96a, 96b]
		2,1'-(PPh ₂) ₂	—	[96a]
	(2-MeC ₆ H ₄) ₂ PCl	2-P(C ₆ H ₄ Me-2) ₂	—	[96a]
	(3-MeC ₆ H ₄) ₂ PCl	2-P(C ₆ H ₄ Me-3) ₂	—	[96a]
	(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₂ PCl	2-P(C ₆ H ₃ Me ₂ -3,5) ₂	—	[96a]
	(3-MeOC ₆ H ₄) ₂ PCl	2-P(C ₆ H ₄ OMe-3) ₂	—	[96a]
	Me ₃ SnCl	2-SnMe ₃	—	[96a]
	HgCl ₂	2-HgCl	—	[96b]
	H ₂ O		30	[97]
	Ph ₂ CO		9	[97, 98]
		1-() ₂ -2-CPh ₂ OH	20 (41)	[97, 98]

Таблица 2 (продолжение)

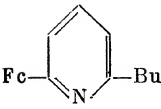
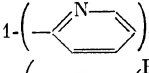
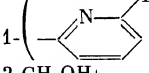
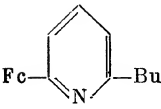
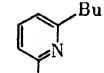
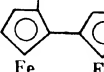
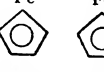
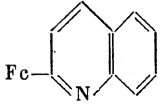
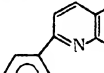
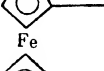
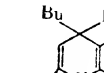
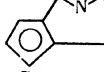
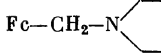
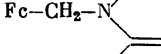
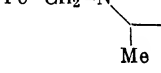
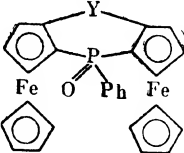
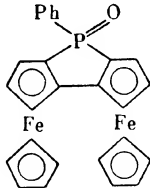
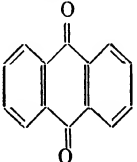
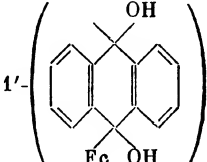
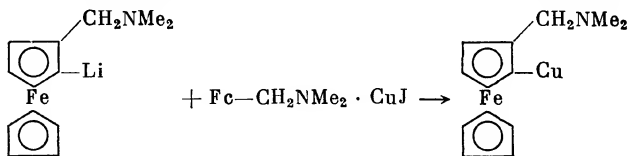
Исходное соединение, Fc-R	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
		1-()-2,1'-(CPh ₂ OH) ₂	16	[97, 98]
		1-()-2,1'-(CPh ₂ OH) ₂	5	[97, 98]
	CH ₂ O	2-CH ₂ OH]	34	[75]
	Me ₂ NCHO	2-CHO	44	[75, 99]
	PhCN	2-COPh	61	[75]
	B(OBu) ₃	2-B(OH) ₂	40	[75]
	CoCl ₂	   (смесь двух изомеров)	37	[92]
	CoCl ₂	  (смесь двух изомеров)	24	[92]
	CoCl ₂	  (смесь двух изомеров)	22	[92]
	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	32	[100]
	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	83	[100]
	CO ₂ ; CH ₂ N ₂	2-COOMe	24	[55, 56, 101]
	ClSiMe ₃	2-SiMe ₃	57	[55, 56]
	B(OBu) ₃	2-B(OH) ₂	—	[55]
Fc-CONHEt	(MeO) ₂ SO ₂	CpFeC ₅ H ₃ (Me)CON(Me)Et-1,2	30	[102]
	(EtO) ₂ SO ₂	CpFeC ₅ H ₃ (Et)CONEt ₂ -1,2	22	[102]
	(n-PrO) ₂ SO ₂	CpFeC ₅ H ₃ (Pr)CON(Et)Pr-1,2	8	[102]
	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	5	[102]
Fc-CONHPh	Me ₃ SiCl	CpFeC ₅ H ₃ (SiMe ₃)CONHEt-1,2	12	[102]
	D ₂ O	2-D	—	[103]

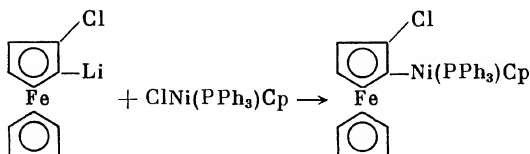
Таблица 2 (окончание)

Исходное соедине- ние, Fc—R	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции *1	Выход, %	Литера- тура
Fc—SO ₂ Ph	CO ₂	2-COOH	51	[103a]
Fc—CH ₂ OMe	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	90	[104]
		1'-CPh ₂ OH;	40;	[103]
		2-CPh ₂ OH	38	
Fc—CH ₂ OEt	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH	62	[104]
Fc—CH(Me)OMe	Ph ₂ CO	2-CPh ₂ OH;	—	[103]
		3-CPh ₂ OH;	—	
		1'-CPh ₂ OH	—	
Fc—P(O)(Ph)Fc	ClSiMe ₃	(CpFeC ₅ H ₃ SiMe ₃ -1,2) ₂ P(O)Ph	43	[105]
	Br ₂	(CpFeC ₅ H ₃ Br-1,2) ₂ P(O)Ph	18	[105]
	CO ₂	(CpFeC ₅ H ₃ COOH-1,2) ₂ P(O)Ph	72	[105]
	PhCHO	-CH(Ph)OH	30	[105]
	PhCH=NPh	-CH(Ph)NHPH	15	[105]
	Bu ₂ SnCl ₂	 Y = SnBu ₂	10	[105]
	Me ₂ SiCl ₂	Y = SiMe ₂	10	[105]
	Ph ₂ SiCl ₂	Y = SiPh ₂	25	[105]
	PhCOOEt	Y = C(Ph)OH	50	[105]
	CoCl ₂		15	[105]
Fc—PPh ₂	H ₂ O	1'-H	80	[466]
	Me ₃ SnCl	1'-SnMe ₃	80	[466]
	Ph ₂ PCl	1'-PPh ₂	79	[466]
	Me ₃ SiCl	1'-SiMe ₃	98	[466]
Fc—AsPh ₂	H ₂ O	1'-H	73	[466]
	Ph ₂ PCl	1'-PPh ₂	67	[466]
Fc—SiMe ₃	H ₂ O	-H	53	[149]
	CO ₂	1'-COOH	78	[149]
	CH ₂ O	1'-CH ₂ OH	51	[149]
	Me ₂ NCHO	1'-CHO	43	[149]
	MeCN	1'-COMe	27	[149]
	PhCN	1'-COPh	66	[149]
	Ph ₂ CO	-CPh ₂ OH	64	[149]
		1'- 	25	[149]
	C ₆ H ₅ N	1'-α-C ₆ H ₄ N	21	[149]
	Хинолин	1'-α-C ₉ H ₆ N	28	[149]

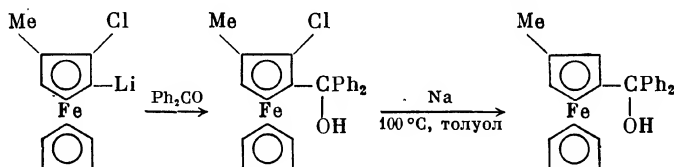
значение имеет получение таким способом гомоаннулярных 1,2-дизамещенных ферроценов. Так, в 1,2-литий(диметиламинометил)ферроцене осуществлена замена лития на $\text{V}(\text{OH})_2$, AuPPh_3 , SnBu_3 , HgCl , SiR_3 и др. (табл. 2), в том числе литийорганическое соединение превращено в медьорганическое:



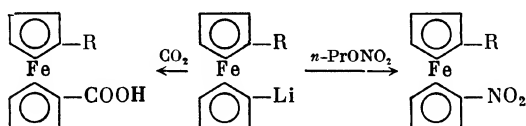
Из 1,2-литийхлорферроцена получены 1,2-хлорферроценилборная и 1,2-хлорферроценилкарбоновая кислоты, золотоорганическое соединение, 1,2-хлор(метил)ферроцен, а также никельорганическое производное с σ -связью $\text{Ni}-\text{C}$ (табл. 2).



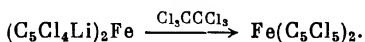
Литиевое производное 1,2-хлор(метил)ферроцена использовано для получения 1,3-дизамещенных ферроценов, которые образуются в результате дехлорирования 1,2,3-тризамещенных ферроценов.



Из гетероаннулярных литий(алкил)ферроценов синтезированы алкилкарбоновые кислоты и нитроалкилферроцены.



Многостадийным синтезом из 1,1'-дихлорферроцена получен декахлорферроцен. Полихлорферроцены металлируют бутиллитием, а затем заменяют литий на хлор действием гексахлорэтана (см. табл. 3).



Литиевые производные диметиламинометил-, пиридил- и хинолилферроцена использованы для синтеза ряда замещенных диферроценилов (см. табл. 2).

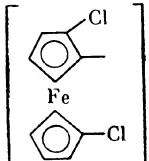
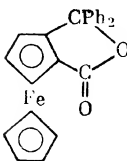
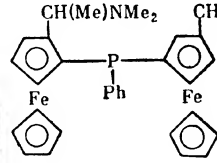
III. РЕАКЦИИ НАТРИЙ- И КАЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Обмен натрия в натрийферроценах на другие группы не имеет препаративного значения. Описано превращение моно- и динатрийферроценов и натрий(алкил)ферроценов в соответствующие ферроценкарбоновые кислоты и в кремнийферроцены (табл. 4, 5).

Описаны реакции калиевых производных метилферроцена с CO_2 [19]. 1,1'-Дикалийферроцен превращен в $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{D})_2$ действием D_2O [19a].

Таблица 3. Ферроценовые соединения, полученные из литиевых производных ди- и полизамещенных ферроценов



Заместители в исходном соединении $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n}\text{R}_n$	Реагент	Заместители R' в продукте реакции *1. $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n-m}\text{R}_n\text{R}'_m$	Выход, %	Лите- ратура
1,1'-(Cl) ₂	D ₂ O C ₂ Cl ₆ ClAuPPh ₃ BrMn(CO) ₅ JFe(CO) ₂ Cp ClIr(CO)(PPh ₃) ₂ Cl ₂ TiCp ₂	2-D 2,2'-(Cl) ₂ 2-AuPPh ₃ 2-Mn(CO) ₅ 2-Fe(CO) ₂ Cp 2-Ir(CO)(PPh ₃) ₂ 	95 83 74 49 32 10 59	[106a] [106, 107] [106a] [106a] [106a] [106a] [106a]
1,2-(Cl) ₂	C ₂ Cl ₆	3-Cl	86	[107]
1,2,3-(Cl) ₃	C ₂ Cl ₆	4-Cl	80	[107]
1,2,3,4-(Cl) ₄	C ₂ Cl ₆	5-Cl	70	[107]
1,2,1',2'-(Cl) ₄	C ₂ Cl ₆	3,3'-(Cl) ₂	66	[106, 107]
1,2,3,4,5-(Cl) ₅ (см. *2)	CO ₂ J ₂	5-COOH 5-J	97 98	[107] [107]
1,2,3,1',2',3'-(Cl) ₆	C ₂ Cl ₆	4,4'-(Cl) ₂	12	[107]
1,2,3,4,1',2',3',4'-(Cl) ₈	C ₂ Cl ₆	5,5'-(Cl) ₂	85	[107]
1-Me-2-Cl	Ph ₂ CO MeJ H ₂ O	3-CPh ₂ OH 3-Me CpFeC ₅ H ₃ ClMe-1,2; CpFeC ₅ H ₃ MeBu-1,2; CpFeC ₅ H ₃ MeBu-1,3	36 — 52; 5; 3	[108] [108] [82]
	D ₂ O CO ₂ CO ₂	CpFeC ₅ H ₂ MeClD-1,2,3 CpFeC ₅ H ₂ MeClCOOH-1,2,3 2-COOH	87 — 26	[82] [82] [62]
1,1'-(OMe) ₂	Ph ₂ CO	-CPh ₂ OH (смесь шести изомеров)	62	[78]
1,1'-(CH ₂ NMe ₂) ₂	CH ₂ O	3-CH ₂ OH	91	[47]
1-PPh ₂ -2-CH ₂ NMe ₂	Ph ₂ CO	3-CPh ₂ OH	94	[47]
	PhCN	3-COPh	—	[47]
1-CH ₂ NMe ₂ -2-CPh ₂ OH	Ph ₂ CO	1'-CPh ₂ OH	33	[66]
1,1'-(CH ₂ NMe ₂) ₂ -2-CPh ₂ OH	Ph ₂ CO	2'-CPh ₂ OH	23	[78]
1-CH(Me)NMe ₂ -2-PPh ₂	Ph ₂ PCl	5-PPh ₂	—	[96a]
1-CH(Me)NMe ₂ -2-SiMe ₃	Ph ₂ PCl	5-PPh ₂	—	[96a]
1-CH(Me)NMe ₂ -2-SnMe ₃	Ph ₂ PCl	5-PPh ₂	—	[96a]
	H ₂ O		—	[96a]

*1 Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью. *2 При действии *n*-бутиллития происходит замена хлора на литий. *3 Металлирование проводилось фениллитием.

Таблица 3 (окончание)

Заместители в исходном соединении $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n}\text{R}_n$	Реагент	Заместители R' в продукте реакции $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n-m}\text{R}_n\text{R}'_m$	Выход, %	Лите- ратура
			97	[63]

Таблица 4. Замещенные ферроцены, полученные из моно- и динатрийферроценов

Реагент	Заместители в продукте реакции	Выход, %	Литература
CO_2	-COOH; $1,1'-(\text{COOH})_2$	5 54	[109] [109]
$\text{CO}_2; \text{MgBr}_2$	$1,1'-(\text{COOH})_2$	30	[109]
CO_2 (см. *)	$1,1'-(\text{COOH})_2$	68	[110]
$\text{CO}_2; \text{CH}_2\text{N}_2$	$1,1'-(\text{COOH})_2$	42	[20]
	-COOMe; $1,1'-(\text{COOMe})_2$	— —	[19]
Me_3SiCl	-SiMe ₃ ; $1,1'-(\text{SiMe}_3)_2$	10 90	[109, 109a] [109a, 111, 112]
Me_2EtSiCl	$1,1'-(\text{SiMe}_2\text{Et})_2$	—	[111]
$(n\text{-Pr})_3\text{SiCl}$	$1,1'-(\text{SiPr}_3)_2$	—	[111, 112]
Et_3SiCl	-SiEt ₃ ; $1,1'-(\text{SiEt}_3)_2$; $(-\text{SiEt}_3)_3$	8; 12; 2	[112, 113]
Ph_3SiCl	-SiPh ₃ ; $1,1'-(\text{SiPh}_3)_2$	10; 23	[109]
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiBr}$ (см. *)	-Si(C ₆ H ₁₃) ₃ ; $1,1'-(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3)_2$	0,5; 8	[17]
Ph_3GeBr	-GePh ₃ ; $1,1'-(\text{GePh}_3)_2$	3,5; 12	[109]

Примечание. Металлирование проводилось *n*-амилнатрием.

* Металлирование проводилось фенилнатрием.

Таблица 5. Ферроценовые соединения, полученные из натриевых производных замещенных ферроценов

Исходное соединение $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n}\text{R}_n$	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10-n-m}\text{R}_n\text{R}'_m$	Литература
Fc-Me	Me_3SiCl	$2,1'-(\text{SiMe}_3)_2$; $3,1'-(\text{SiMe}_3)_2$	[19]
	Et_3SiCl	—SiEt ₃ ; $(-\text{SiEt}_3)_n$	[113]
	Et_3SiBr	$1'(\text{-SiEt}_3)_3$; 3-SiEt ₃ ; $2,1'-(\text{SiEt}_3)_2$; $3,1'-(\text{SiEt}_3)_2$	[19]

Таблица 5 (окончание)

Исходное соединение $\text{FcC}_{10}\text{H}_{10-n}\text{R}_n$	Реагент	Заместитель R' в продукте реакции $\text{FcC}_{10}\text{H}_{10-n-m}\text{R}_n\text{R}'_m$	Литература
Fc—Et	$\text{CO}_2; \text{CH}_2\text{N}_2$	1'—COOMe; 2,1'—(COOMe) ₂	[19]
	Me_3SiCl	2,1'—(SiMe ₃) ₂ ; 3,1'—(SiMe ₃) ₂	[19]
	Et_3SiBr	1'—SiEt ₃ ; 2,1'—(SiEt ₃) ₂ ; 3,1'—(SiEt ₃) ₂	[19]
Fc—Pr- <i>i</i>	$\text{CO}_2; \text{CH}_2\text{N}_2$	2,1'—(COOMe) ₂ ; 3,1'—(COOMe) ₂	[19]
	Me_3SiCl	3—SiMe ₃ ; 1'—SiMe ₃ ; 2,1'—(SiMe ₃) ₂ ; 3,1'—(SiMe ₃) ₂	[19]
	Et_3SiCl	—SiEt ₃ ; (—SiEt ₃) _n	[113]
Fc—Bu- <i>t</i>	$\text{CO}_2; \text{CH}_2\text{N}_2$	2,1'—(COOMe) ₂ ; 3,1'—(COOMe) ₂	[19]
	Me_3SiCl	1'—SiMe ₃ ; 3—SiMe ₃ ; 2,1'—(SiMe ₃) ₂ ; 3,1'—(SiMe ₃) ₂	[19]
	Et_3SiCl	—SiEt ₃ ; (—SiEt ₃) _n	[113]
$\text{Fc}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2$	CO_2	?, ?—(COOH) ₂	[110]
	$\text{CO}_2; \text{CH}_2\text{N}_2$?, ?—(COOMe) ₂	[110]

Примечание. Металлирующий реагент — *n*-амилнатрий. Выходы в большинстве работ не указаны.

Таблица 6. Замещенные ферроцены, полученные из хлористой ферроценилртути

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
HCl	—H	100	[12, 114]
NaJ	—Hg—Fc	99	[14]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—Hg—Fc	100	[12]
Na_2SnO_3	—Hg—Fc	70	[14]
Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—H	99	[14]
Cl_2	—HgCl · Cl ₂	100	[115]
CuCl_2	—Cl	58	[116]
Br_2	—Br	—	[117]
Br_2 (—20 °C)	—HgCl · Br ₂	100	[115]
$\text{Fc}_2\text{Hg} \cdot \text{Br}_2$	—HgCl · Br ₂	100	[115]
J_2	—J	75	[45, 115, 117]
$\text{Cl}_3\text{CCHO}, \text{AlCl}_3$	—CH(OH)CCl ₃	25	[1096]
$\text{CH}_2\text{—CO}$ CH ₂ —CO	—Br; —Hg—Fc; —Hg—Br; —H	57; 18; 4; 8	[118]
CH_3CONHBr	—Br; —H	48; 5	[118]

Таблица 6 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
$C_5H_5N \cdot HBr_3$	—Br;	58;	[118]
	—H	42	
$\begin{array}{c} CH_2-CO \\ \quad \diagup \\ CH_2-CO \end{array} NJ$	—J;	85;	[118]
	—Hg—J	—	
$Cl_2C=C(CN)_2$	—C(Cl)=C(CN) ₂ ;	10;	[316]
	—CH=C(CN) ₂	7	
$(F_3C)_2C=C(CN)_2$	—C(F ₃ C)=C(CN) ₂	2	[316]
$(NC)_2C=C(CN)_2$	—C(CN)=C(CN) ₂	—	[118a]
CH_3COCl	—H;	—	[14]
	$(C_6H_5)_2Fe^+$ (см. *)	—	
$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} NCu$	$-N \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4$	4	[116]
Me_3SiCl	—H;	—	[14]
	$(C_6H_5)_2Fe^+$ (см. *)	—	
$Me_3SiSiMe_2Cl$	—SiMe ₂ SiMe ₃	7	[119]
$Me_3SiSiMe(Et)Cl$	—SiMe(Et)SiMe ₃	18	[119]
$Me_3SiSiMeCl_2$	—SiMe(Fc)SiMe ₃	18	[119]
$EtLi; H_2O$	—H	82	[120]
$EtLi; CO_2$	—COOH	64	[109, 120]
$BuLi; CO_2$	—COOH;	50	[109]
	—H	25	
$BuLi; MgBr_2$	—COOH	72	[1096]
$BuLi; \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown O \end{array}$	—CH ₂ —CH ₂ —OH	31	[1096]
$BuLi; \begin{array}{c} MeCH-CH_2 \\ \diagdown O \end{array}$	—CH ₂ CH(OH)Me	29	[1096]
$BuLi; \begin{array}{c} PhCH-CH_2 \\ \diagdown O \end{array}$	—CH ₂ CH(OH)Ph	23	[1096]
$PhLi; CO_2$	—COOH	58	[109]
$EtLi; Ph_2CO$	—CPh ₂ OH;	65;	[109, 120]
	—H	4	
$EtLi; Me_3SiCl$	—SiMe ₃	54	[109]
$EtLi; Ph_3SiCl$	—SiPh ₃	66	[109, 120]
$Cu(SeCN)_2$	—SeSe—Fc;	38	[121]
	—SeCN	54	
$Fc-SeCN$	—Se—Fc	100	[121]
$Li-C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C-Ph$ $B_{10}H_{10}$	$-Hg-C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C-Ph$ $B_{10}H_{10}$	30	[121a]
$AlMe_3$	—Al ₂ Me ₄ Cl	—	[122]
BCl_3	—BCl ₂	71	[123]
$CH_2=CHR; Li_2PdCl_4$	—CH=CHR;	—	[124, 125]
	—Fc	—	
$CO; Li_2PdCl_4$	—COOMe;	32;	[126]
	—Fc;	11;	
	—COFc	31	
$Pt(PPh_3)_4$	—Pt(PPh ₃) ₂ Cl	—	[126a]
$BuLi; Cr(CO)_6; Me_3\ddot{O}BF_4^-$	—C(OMe)Cr(CO) ₅	47	[2]
$BuLi; Cr(CO)_6; Et_3\ddot{O}BF_4^-$	—C(OEt)Cr(CO) ₅	47	[2]
$BuLi; W(CO)_6; Et_3\ddot{O}BF_4^-$	—C(OEt)W(CO) ₅	40	[2]
$BuLi; MeC_5H_4Mn(CO)_3;$ $Me_3\ddot{O}BF_4^-$	—C(OMe)Mn(CO) ₂ C ₅ H ₄ Me	5	[2]

* Продукт реакции написан полностью.

Таблица 7. Замещенные ферроцены, полученные из диферроценилртути

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
HCl	—H	100	[114]
CCl ₄	—HgCl; —H	57; 22	[127]
C ₃ F ₇ J	1,1'-(C ₃ F ₇) ₂ ; —C ₃ F ₇	— —	[128]
Ph ₃ CCl	—CPh ₃	18	[129]
MeCOCl	—COMe; —H	1; 94	[129]
PhSO ₂ J	—SO ₂ Ph; —H	22; —	[129]
Fc—SO ₂ Cl	—SO ₂ —Fc; —H	27; 6	[127, 129]
BuLi; CO ₂	—COOH; —H —COOH	43; 19 73	[109]
Ph ₂ Hg	—Ph; —Fc; —H; —Ph ₂	45; — — —	[130]
(<i>o</i> -PhC ₆ H ₄) ₂ Hg	—C ₆ H ₄ Ph- <i>o</i> ; —H; (—C ₆ H ₄ Ph- <i>o</i>) ₂	6; — —	[130]
(<i>m</i> -PhC ₆ H ₄) ₂ Hg	—C ₆ H ₄ Ph- <i>m</i> ; —H; (—C ₆ H ₄ Ph- <i>m</i>) ₂	22; — —	[130]
(<i>p</i> -PhC ₆ H ₄) ₂ Hg	—C ₆ H ₄ Ph- <i>p</i> ; —H; (—C ₆ H ₄ Ph- <i>p</i>) ₂	20; — —	[130]
Na	—H	10	[127]
Ag	—H; —Fc	68; 61	[130]
Pd	—H; —Fc; —(C ₁₀ H ₈ Fe) _n —Fc	6; 3; —	[131]
CuCl ₂	—H; —Cl; —HgCl	5—7; — 41	[127]
SnBr ₂	—Sn(Fc)Br ₂	80	[132]
SnCl ₂	—Sn(Fc)Cl ₂ —H	69 16	[132—134] [127]
(SnMe ₃) ₂	—SnMe ₃	52	[134]
(SnEt ₃) ₂	—SnEt ₃	35	[134]
(SnBu ₃) ₂	—SnBu ₃	53	[134]
(CNS) ₂	—SCN	23	[135]
(CNS) ₂ ; Na ₂ S ₂ O ₃	—SS—Fc; —H	15; 25	[129]
SeBr ₄ ; Na ₂ S ₂ O ₃	—Se—Fc	21	[129]
SeCl ₂	—Se—Fc	21	[121]
JFe(CO) ₂ Cp	—Fe(CO) ₂ Cp	51 (см. *)	[4, 136]
Hg[C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃] ₂	—C ₅ H ₄ Mn(CO) ₃	39	[137]
Br ₂	—Br; —HgBr	47; 9	[115]
MeAuPPh ₃ ; HBF ₄	—[AuPPh ₃] ₂ ⁺ BF ₄ [—]	78	[138]

* Выход определен на вступившую в реакцию диферроценилртути.

Таблица 8. Замещенные ферроцены, полученные из димеркурированного ферроцена

Димеркурированный ферроцен (HgX) ₂ C ₁₀ H ₈ Fe	Реагент	Заместитель в продукте реакции * ¹	Выход, %	Литература
1,2-(HgCl) ₂ C ₁₀ H ₈ Fe	BuLi; CO ₂	1,2-(COOH) ₂ ; —COOH	—	[139]
1,1'-(HgCl) ₂ C ₁₀ H ₈ Fe	HCl	—H	100	[12]
	Br ₂	1,1'-(Br) ₂	—	[117]
	J ₂	1,1'-(J) ₂	25	[117]
	CuCl ₂	1,1'-(Cl) ₂	17	[116]
	Cu(SCN) ₂	1,1'-(SCN) ₂	6	[116]
	CH ₂ —CO >NJ CH ₂ —CO	1,1'-(J) ₂	42	[118]
	CCl ₄	Cl ₃ C(C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CCl ₂) _n Cl	66	[140]
	C ₂ H ₂ Br ₄	Br(CHBrCHBrC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄) ₃ HgBr	95	[140]
	Me ₂ SiCl ₂	ClHg(C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ SiMe ₂) ₂ Cl	97	[140, 141]
	EtLi; CO ₂	1,1'-(COOH) ₂	44	[109]
	EtLi; Me ₃ SiCl	1,1'-(SiMe ₃) ₂ ; —SiMe ₃	36; 8	[109]
	NaJ	[—C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Hg—] _n	—	[109в]
	Na ₂ S ₂ O ₃	[—C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ Hg—] _n	—	[109в]
	CH ₂ =CHR; Li ₂ PdCl ₄ (см. * ²)	1,1'-(CH=CHR) ₂ ; Fc—Fc	—	[124]

*¹ Иногда продукт реакции сложного строения написан полностью. **² Реакция проведена с восемью непредельными соединениями.

Таблица 8 (окончание)

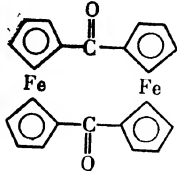
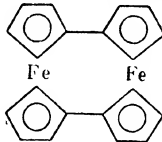
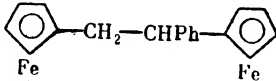

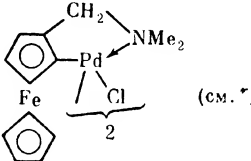
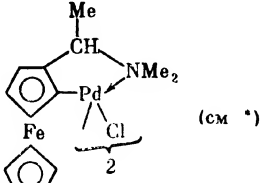
Димеркурированный ферроцен (HgX) ₂ C ₁₀ H ₈ Fe	Реагент	Заместитель в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
1,1'-(HgCl ₂)C ₁₀ H ₈ Fe	CO; Li ₂ PdCl ₄	1,1'-(COOMe) ₂ ; Fc—Fc; 	37; — 29	[126]
	Fc—HgCl; Li ₂ PdCl ₄	Fc—(C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₄) _n —Fc (n = 0÷4); 	1—8; 3—6	
1,1'-(HgBr) ₂ C ₁₀ H ₈ Fe	CuBr ₂	1,1'-(Br) ₂	36	[116]
	C ₂ H ₂ Br ₄	Br(CHBrCHBrC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄) ₂ CHBrCHBr ₂	46	[140]
	BrCH ₂ CHPhBr		75	[140]
	BrCH ₂ CH(OCOMe)Br			
	BrCH ₂ CH(CN)Br	BrHgC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH(OCOMe)CH ₂ Br BrHgC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH ₂ CH(CN)Br	75 67	[140] [140]

Таблица 9. Ферроценовые соединения, полученные из ртуторганических производных замещенных ферроценов

Ртуторганическое соединение	Реагент	Группа в продукте реакции, заменившая HgX	Выход, %	Литература
$C_5H_5FeC_5H_3(COMe)HgCl$ -1,2	J_2	2-J	82	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(COOMe)HgCl$ -1,2	J_2	2-J	86	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(CHO)HgCl$ -1,2	J_2	2-J	79	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(CH_2NMe_2)HgCl$ -1,2	BuLi; Ph_2CO	2-C Ph_2OH	87	[84]
	$ \begin{array}{c} CH_2-CO \\ \quad \diagup \\ CH_2-CO \quad NJ \end{array} $	2-J	40	[84]
	$Pd_2(DBA)_3C_6H_6$		57	[144]
$C_5H_5FeC_5H_3(CHMeNMe_2)HgCl$ -1,2	$Pd_2(DBA)_3C_6H_6$		—	[96в]
$C_5H_5FeC_5H_3(CH_2CH_2NMe_2)HgCl$ -1,2	J_2	2-J	41	[95]
$ClC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	HCl	—H	—	[145]
	J_2	1'-J	64	[46]
	$Na_2S_2O_3$	$Hg(C_5H_4FeC_5H_4Cl)_2$ (см. *)	95	[146]

* Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью.

Таблица 9 (окончание)

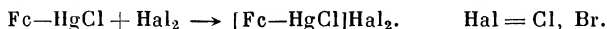
Ртутьорганическое соединение	Реагент	Группа в продукте реакции, заместившая HgX	Выход, %	Литература
$\text{BrC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$	HCl	—H	—	[145]
$\text{MeCOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$	J_2	1'-J	90	[143]
$\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$	J_2	1'-J	83	[143]
$\text{OHCCCH=CClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CO} \quad \text{NJ} \end{array}$	1'-J	98	[147]
$\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$	CuCl_2	1'-Cl	80	[148]
	CuBr_2	1'-Br	71	[148]
	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$	1'-SCN	34	[148]
	PhSO_2Cu	1'-SO ₂ Ph	90	[148]
	J_2	1'-J	77	[148]
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2$ (см. *)	99	[148]
$\text{BrC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgBr}$	BuLi	1'-Li	53	[149]
	J_2	1'-J	76	[46]
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br})_2$ (см. *)	94	[46]
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{J})_2\text{Hg}-1,2$	BuLi; CO ₂	1,2-(COOH) ₂	52	[139]
	J_2	2-J	100	[139]
	D ₂ O; AlCl ₃	2-D	67	[139]
$(\text{ClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$	HCl	1'-H	—	[150]
	J_2	1'-J	64	[146]
	MeAuPPh_3 ; HBF ₄	1'-(AuPPh ₃) ₂ BF ₄	83	[151]
$(\text{BrC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$	HCl	1'-H	—	[150]
	J_2	1'-J	76	[146]
	MeAuPPh_3 ; HBF ₄	1'-(AuPPh ₃) ₂ BF ₄	84	[151]
$(\text{MeOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$	HCl	1'-H	—	[150]
	MeAuPPh_3 ; HBF ₄	1'-(AuPPh ₃) ₂ BF ₄	62	[151]
$(\text{MeOCCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$	HCl	1'-H	—	[150]
$(\text{MeOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$	HCl	1'-H	—	[150]
	MeAuPPh_3 ; HBF ₄	1'-(AuPPh ₃) ₂ BF ₄	82	[151]

IV. РЕАКЦИИ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

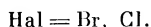
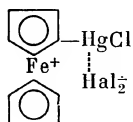
Нуклеофильность атома углерода, связанного со ртутью, в ферроценовых производных выше, чем в бензольном ряду. Скорость протолиза диферроценилртути соляной кислотой в водном диоксане в 6 раз выше скорости протолиза ди-*n*-анилилртути в тех же условиях [114]. Атом ртути в ртутных производных ферроцена легко заменяется на другие группы при действии электрофильных реагентов (табл. 6—9).

Ртутные производные ферроценов применены для синтеза различных замещенных ферроценов, в том числе ферроценовых производных ряда металлов (железа, палладия, платины, золота, алюминия, селена, олова, лития). С помощью ртутных производных впервые были получены моно-, ди- и полигалогенферроцены [117], ферроценилсульфоны [129], цимантренилферроцен [137]. Осуществлена замена ртути на $-\text{SCN}$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{BCl}_2$, $-\text{CPh}_3$, фталимидную и другие группы (табл. 6—8). Исследовано взаимодействие ртутных производных ферроцена с хлористым ацетилом [129] и триметилхлорсиланом [14].

Хлористая ферроценилртуть реагирует с галогенами различно в зависимости от природы галогена. При действии на хлористую ферроценилртуть брома или хлора в хлористом метиле при -20°C происходит присоединение одной молекулы галогена к ртутному соединению и образуются комплексы:



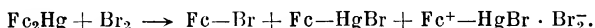
Эти комплексы окрашены в синий цвет, нерастворимы в воде и органических растворителях, устойчивы на воздухе. Мёссбауэровские спектры этих комплексов показывают, что железо находится в них в ферроциниевом состоянии. В ЭПР-спектре наблюдается сигнал, свидетельствующий о наличии неспаренных электронов. Магнитная восприимчивость комплекса с бромом равна $2,78 \mu\text{B}$, следовательно, в соединении имеется два неспаренных электрона. На основании изложенных свойств для комплексов хлористой ферроценилртути с хлором и бромом предложена структура соли ферроцения с радикал-анионом галогена, координированным на атоме ртути [115]:



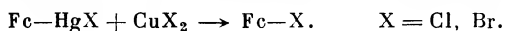
При взаимодействии хлористой ферроценилртути с иодом в тех же условиях первоначально также выпадает синий осадок, но он неустойчив и быстро разлагается с образованием иодферроцена. Таким способом иодферроцен получается с высоким выходом.

Получение иодферроцена [115]. К раствору 1 г (2,4 ммоль) хлористой ферроценилртути в 20 мл абс. CH_2Cl_2 при -30°C при перемешивании быстро добавляют охлажденный до -30°C раствор 0,56 г (2,4 ммоль) иода в 85 мл абс. CH_2Cl_2 . Выпадает синий осадок. Раствор становится бесцветным. После перемешивания в течение часа при комнатной температуре синий осадок растворяется. Желтый раствор отфильтровывают от незначительного осадка. Растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 . Петролевым эфиром элюировано 0,51 г иодферроцена (75% от теорет.), т. пл. $42-43^\circ\text{C}$.

При взаимодействии диферроценилртути с бромом в аналогичных условиях образуется бромферроцен, бромистая ферроценилртуть и комплекс ее с бромом:



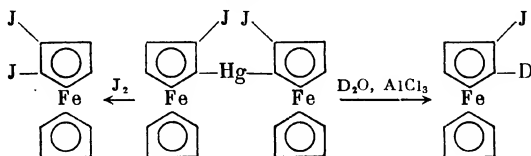
Хлор- и бромферроцен с хорошими выходами получаются из Fc—HgX при действии соответствующих галогенидных солей меди [116]:



Получение хлорферроцена [116]. К кипящему раствору 12,6 г хлористой ферроценилртути в 150 мл ацетона добавляют 10 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Смесь кипятят при перемешивании в течение 10 мин., затем добавляют 50 мл гептана. Ацетон отгоняют в течение 30 мин., оставшийся гептан сливают с осадка. К осадку вновь добавляют 60 мл ацетона и 20 мл гептана и операцию повторяют еще три раза (пока гептановый слой не становится бесцветным). Соединенные гептановые вытяжки промывают водой, концентрируют до объема ~20 мл и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 . Гептаном элюировано 3,4 г (58% от теорет.) хлорферроцена, т. пл. 58—59 °C (из метанола).

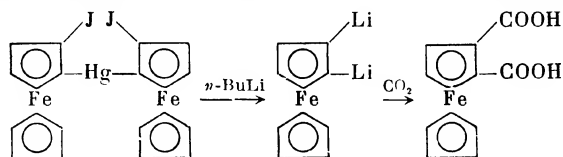
Получение бромферроцена [116]. Из 9,6 г бромистой ферроценилртути и 9 г CuBr_2 по приведенной выше методике синтеза хлорферроцена получают 3,7 г (69% от теорет.) бромферроцена, т. пл. 32—33 °C (из метанола).

Галогенферроцены, имеющие наряду с галогеном другие заместители, образуются из соответствующих ртутных производных. Так, из гомоаннулярного меркурированного иодферроцена получены 1,2-дииодферроцен и 1,2-дейтериодферроцен [139]:

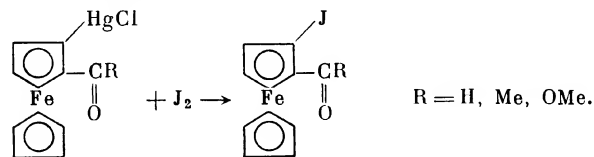


декаис-(Трифторацетилмеркуро)ферроцен при взаимодействии с KJ_3 образует декаиодферроцен, с KBr_3 — декабромферроцен, а с KCl — дека-(хлормеркур)ферроцен [117].

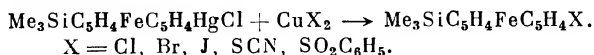
При действии на ди-(2-иодферроценил)ртуть бутиллития и последующем карбоксилировании образуется 1,2-ферроцендикарбоновая кислота [139]:



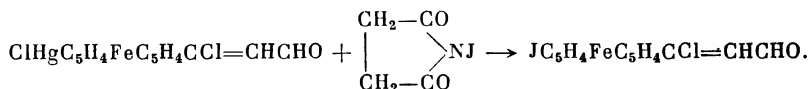
Осуществлена замена ртути на иод в карбонилсодержащих производных хлористой ферроценилртути [143]:



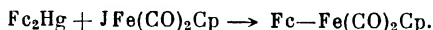
Из ртутных производных получен также ряд гетероаннулярных дизамененных ферроценов (см. табл. 9). Так, в гетероаннулярном меркурированном триметилсилилферроцене осуществлен обмен ртути на иод, хлор, бром, NCS -и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ -группы [148]:



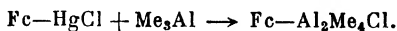
В ртутном соединении, имеющем двойную углерод—углеродную связь, ртуть заменена на иод при действии подсукцинимиды [147]:



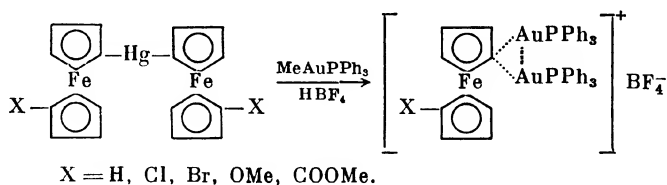
Из ртутных производных ферроценов получена серия металлоорганических соединений других металлов (см. табл. 7 и 9). Так, σ -ферроценовое соединение железа образуется при действии $\text{JFe}(\text{CO})_2\text{Cr}$ на диферроценилртуть [136]:



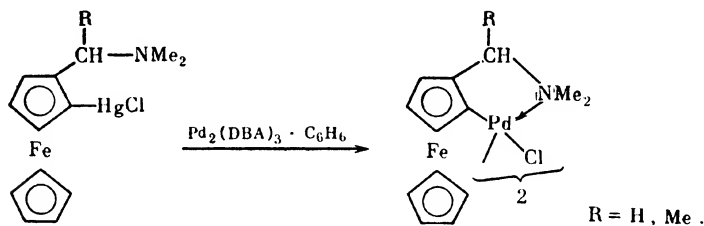
При взаимодействии хлористой ферроценилртути и Me_3Al получено ферроценильное производное алюминия [122]:



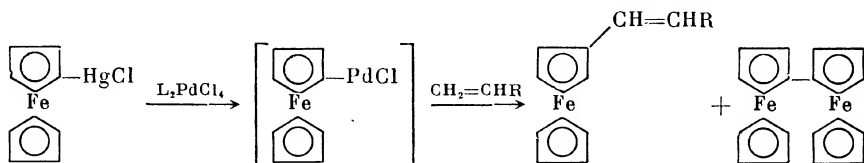
Диферроценилртутные соединения превращаются в золотоорганические катионные комплексы при действии метил(трифенилфосфин)золота и HBF_4 [138, 151—153]:



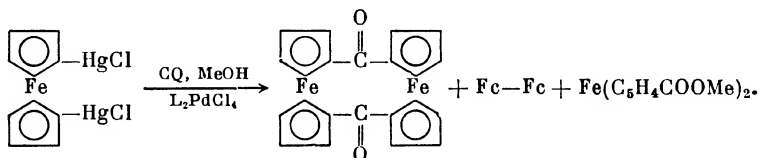
Осуществлена замена ртути на палладий в меркурированном N,N -диметиламинометилферроцене при действии дибензилиденацетонового комплекса палладия [96в, 144]:



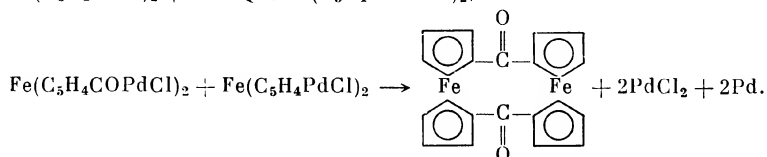
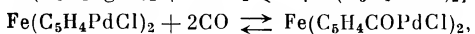
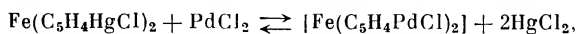
Промежуточное образование ферроценилпалладиевых соединений предполагается в реакции ферроценилирования олефинов ртутными и иодиопродуктами ферроцена в присутствии солей палладия [124, 125]:



Карбоцилирование 1,1'-ди(хлормеркур)ферроцена в присутствии солей палладия при 70 °C и давлении 50 атм приводит к образованию нескольких соединений, в том числе [1,1]ферроценофан-1,12-диона:

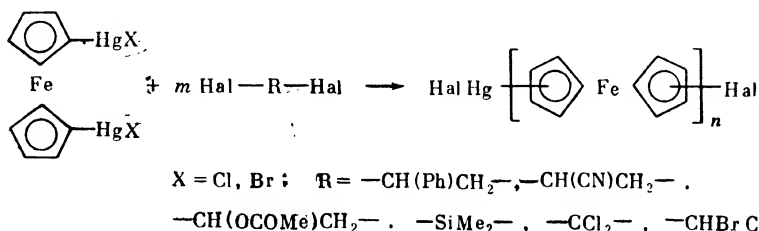


Предложенная схема реакции также включает стадию образования палладий-органического производного ферроцена [126]:



Промежуточное образование ферроценового производного палладия предполагается и при олигомеризации ртутных производных ферроцена в присутствии солей палладия [142].

Предложен метод синтеза ферроценосодержащих полимеров поликонденсацией 1,1'-ди(галогенидмеркур)ферроцена с полигалогенпроизводными [140] (см. табл. 8):



При нагревании полиферроцениленртути, $[\text{—HgC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—}]_n$, в среде ферроцена образуется полиферроценилен, $\text{H—}[\text{—C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—}]_n\text{—H}$, [154]. Пиролиз полиферроцениленртути дает 1,1'-биферроценилен [155].

Проведено кинетическое исследование реакции протолиза хлористой ферроценилртути и диферроценилртути соляной кислотой в 90%-ном (по объему) водном диоксане при различных температурах [114, 156]. Скорости реакции во всех случаях описываются кинетическим уравнением второго порядка. Скорость протолиза диферроценилртути в 6 раз превышает скорость расщепления ди-*n*-анизилртути в тех же условиях и в 130 раз — скорость протолиза хлористой ферроценилртути.

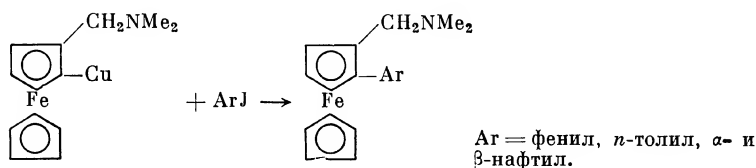
Исследовано [145, 157] влияние заместителей (метокси, ацетокси, карбометокси, хлора и брома) на скорость протолиза симметричных $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{Hg}$ и несимметричных $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgX}$ ртутных производных ферроцена. Введение метоксигруппы ускоряет реакцию протолиза примерно в 2 раза. Остальные заместители (ацетокси, карбометокси, хлор и бром) замедляют реакцию по сравнению с протолизом соответствующих незамещенных ртутных производных. Константы скорости протолиза исследованных соединений коррелируются с константами заместителей σ_p° .

Установлено, что характер влияния различных факторов (содержания воды в диоксане, природы аниона кислоты и добавок хлористого калия) на скорость протолиза диферроценил- и дифенилртути одинаков. Это дает основание считать, что механизм протодимеркурирования диферроценилртути не отличается существенно от механизма протодемеркурирования дифенилртути и нет необходимости в данном случае привлекать идею об участии атома железа на стадии, определяющей скорость реакции [150, 156].

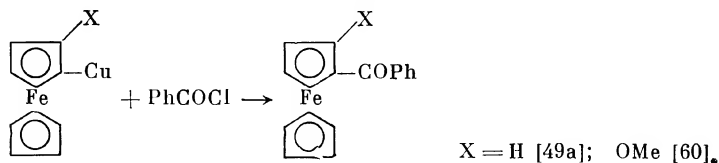
V. РЕАКЦИИ МЕДЬ-, СЕРЕБРО- И ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакционная способность ферроценовых производных переходных металлов подробно изучена для медь-, серебро- и золотоорганических соединений.

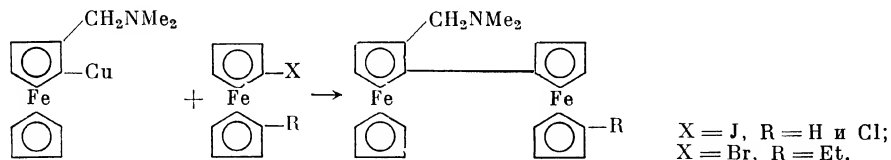
Описаны ферроценилмедь [49a], 2-медь(диметиламинотил)ферроцен [89] и 2-медьметоксиферроцен [60]. Медьорганические производные ферроцена — твердые вещества, устойчивые на воздухе при комнатной температуре. 2-Медь(диметиламинотил)ферроцен имеет тетрамерную структуру с мостиковой ферроценильной группой [158]. Связь С—Cu в этих соединениях весьма лабильна и легко расщепляется галогеноводородными кислотами [60], галогенами [49б], сулемой и хлорной медью [49б]. При действии иодистых арилов на ферроценилмедные соединения происходит замещение атома меди на арильную группу [49a, 60, 89, 159].



При действии хлористого бензоила на ферроценильные производные меди происходит бензоилирование ферроценового ядра.



При нагревании 2-медь(диметиламинотил)ферроцена с галогенферроценами образуются замещенные диферроценилы [159, 160].



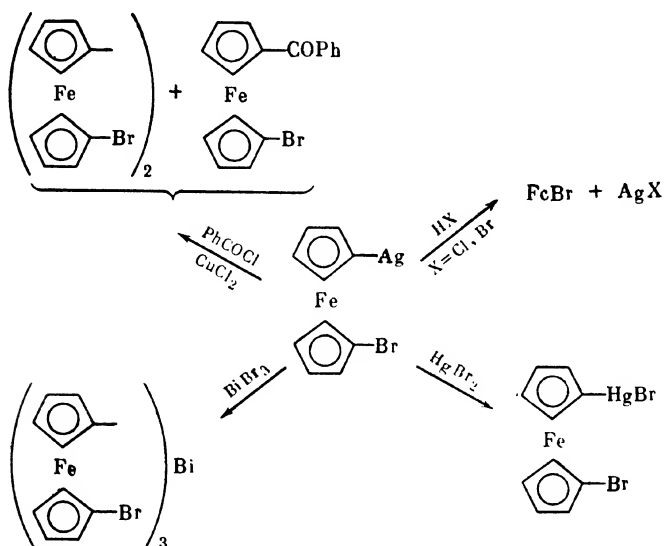
Сереброорганические соединения RAg реагируют с медьорганическими производными ферроцена, замещая атом меди на органический радикал, связанный с атомом серебра [161].

Известны шесть ферроценильных производных серебра (см. разделы I и II данной главы). 2-Серебро(диметиламинотил)ферроцен, подобно своему медному аналогу, имеет тетрамерную кластерную структуру [161].

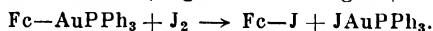
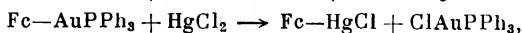
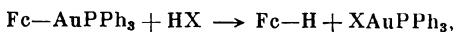
σ -Связь Ag—C расщепляется при действии галогеноводородных кислот [3, 60, 89a], сероводорода [3], иода [3, 49б, 89a], иодистых арилов [49б, 89a, 161], хлористого бензоила [49б, 60, 162], галогенидных солей ртути, меди и висмута [3, 49б], металлоорганических соединений [161]. Следует подчеркнуть, что ферроценильные производные серебра вступают в реакции с иодистыми арилами и хлористым бензоилом лишь в присутствии солей меди [162].

При термическом разложении ферроценовых соединений серебра образуются замещенные диферроценилы [3].

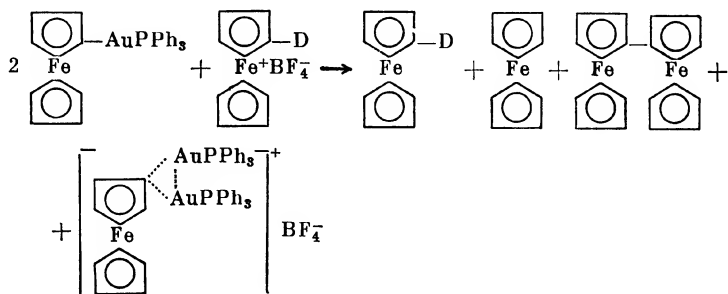
Довольно подробно исследован обмен золота в трифенилфосфиновом комплексе ферроценилзолота. Показано, что связь золото—углерод легко разрывается под действием кислот (HCl, HJ, HCN, CH₃COOH) галогенов, солей



ртути. По электрофильному типу происходит обмен AuPPh_3 -группы на водород, ртуть и иод [49, 152]:

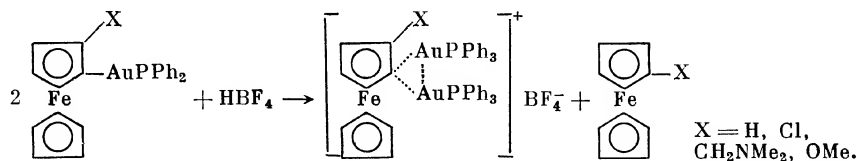


При действии на ферроценилзолото ангидрида или хлорангидрида уксусной кислоты, борфторидов нитрония, ацилия и ферроценция также легко разрывается связь $\text{Au}-\text{C}$, но реакция электрофильного замещения золота не происходит, а образуются ферроцен и диферроценил. Полученные результаты объясняются с точки зрения одноэлектронного переноса как первого элементарного акта перечисленных реакций. Электрон со связи $\text{C}-\text{Au}$ передается электрофильному реагенту, выступающему в роли акцептора электрона. Наиболее убедительным примером является реакция с борфторидом ферроценция, ярко проявляющим свойства одноэлектронного акцептора. Использование борфторида дейтерированного ферроценция в реакции с ферроценилзолотом позволило проследить судьбу ферроценильных групп обоих исходных соединений. Ферроценильная группа золотоорганического соединения превращается в ферроцен и диферроценил, не содержащие дейтерия, а дейтероферроцен превращается в дейтероферроцен [152]. Кроме того, при этой реакции образуется биядерный катионный комплекс золота, в котором два атома золота связаны друг с другом и с одним и тем же атомом углерода ферроценильной группы [152]. Взаимодействие атома углерода с двумя



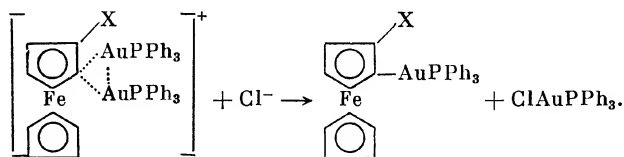
атомами золота рассматривается как трехцентровая двухэлектронная связь. Сделан рентгеноструктурный анализ этого соединения [163, 164].

Биядерные катионные комплексы с хорошим выходом получаются при действии на ферроценильные соединения золота HBF_4 или координационно-ненасыщенной частицы AuPPh_3^+ [138, 152],

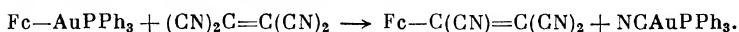


а также из ртутьорганических производных ферроцена (см. гл. 14, раздел IV) и при аурировании ферроценов (см. гл. 3, раздел VI). Аурирование ферроценов в отличие от меркурирования протекает избирательно в положение, соседнее с заместителем (NO_2 , OMe). При последующих превращениях золотоорганических соединений можно получать 1,2-дизамещенные ферроцены.

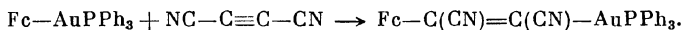
При действии нуклеофилов (фосфины, ион хлора) на биядерные катионные комплексы золота образуются монозолотоорганические соединения [138, 152]:



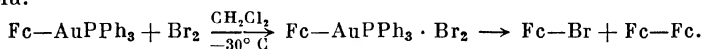
При реакции ферроценилзолота с тетрацианэтиленом одна из CN -групп замещается на ферроценильную [165]:



Динитрил ацетилендикарбоновой кислоты внедряется по связи золото—углерод [165]:



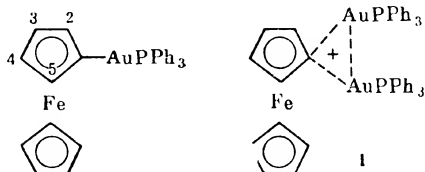
Изучена реакция хлора и брома с ферроценилзолотом и рядом его 2-замещенных производных [152, 166, 167]. Показано, что при низких температурах в органических растворителях сначала образуется неустойчивый продукт присоединения молекулы галогена к золотоорганическому соединению, который далее распадается с образованием галогенферроцена и диферроценила:



Соотношение галогенферроцена и диферроценила меняется в зависимости от скорости и порядка смешения реагентов. Замещенные в положение 2 золотоорганические производные ферроценового ряда реагируют с хлором и бромом аналогично ферроценилзолоту, но устойчивость промежуточно образующихся комплексов с галогенами меньше [167].

Анализ спектров ПМР ферроценильных соединений золота показывает [138], что при переходе от $\text{Fc}-\text{AuPPh}_3$ к катионным комплексам $\text{Fc}(\text{AuPPh}_3)_2^+$ (I) наблюдается сильный сдвиг сигналов протонов Cp -колец в область слабого поля, свидетельствующий о существенном увеличении акцепторных свойств заместителя. Спектры ПМР золотоорганических катионных комплексов I сходны со спектрами α -ферроценилкарбениевых ионов $\text{Fc}-\text{CR}_2^+$. Это проявляется в необычно сильном сдвиге сигналов протонов свобод-

ного Ср-кольца в область слабого поля (в отличие от большинства других замещенных ферроценов) и во взаимном расположении сигналов протонов замещенного Ср-кольца. В комплексе I, как и у α -ферроценилкарбениевых ионов (в противоположность другим ферроценам), сигналы протонов в положениях 3 и 4 находятся в наиболее слабом поле, а сигналы протонов в положениях 2 и 5 проявляются в более сильном поле [168].



VI. РЕАКЦИИ ДРУГИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Здесь изложены реакции железо-, никель-, титан-, цирконий-, гафний-, ниобий-, таллий-, висмут-, марганец-, рений-, палладий-, хром- и вольфрам-органических производных ферроцена. Ферроценильные соединения элементов IVB группы описаны в гл. 15.

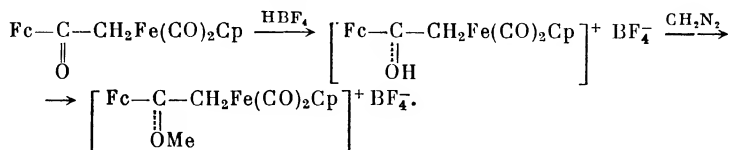
При взаимодействии σ -ферроценил(π -циклопентадиенил)дикарбонилжелеза с HCl, бромом и сулемой σ -связь железо—углерод разрывается [4, 136]. Реакция с трифенилфосфином идет с замещением одной из CO-групп на трифенилфосфин:

Исходное соединение	Реагент	Продукты реакции
$\text{Fc}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	HCl	$\text{Fc}-\text{H} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$
	Br_2	$\text{Fc}-\text{Br} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$
	HgCl_2	$\text{Fc}-\text{HgCl} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$
	PPh_3	$\text{Fc}-\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cp}$

В σ -ферроценоилметил(π -циклопентадиенил)дикарбонилжелезе разрыв σ -связи $\text{Fe}-\text{C}$ происходит при действии как электрофильных, так и нуклеофильных агентов [4а, 169]:

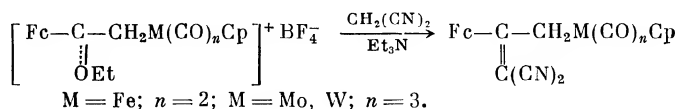
Исходное соединение	Реагент	Продукты реакции
$\text{Fc}-\text{COCH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	LiAlH_4	$\text{Fc}-\text{COMe} + [\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$
	PhLi	$\text{Fc}-\text{COMe} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Ph}$
	HgBr_2	$\text{Fc}-\text{COCH}_2\text{HgBr} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$
	J_2	$\text{Fc}-\text{COCH}_2\text{J} + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{J}$
	MeCOCl	$\text{Fc}-\text{C}(\text{OCOMe})=\text{CH}_2 + \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

Исследованы реакции σ -ферроценоилметил(π -циклопентадиенил)дикарбонилжелеза по кетонной группе [169]. При действии на это соединение HBF_4 или борфторида триэтилоксония σ -связь $\text{Fe}-\text{C}$ сохраняется и образуются соответствующие карбониевые соли [169]:

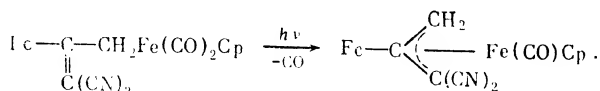


Вольфрам- и молибденсодержащие этоксикарбониевые соли получены алкилированием кетонов борфторидом триэтилоксония [169]. При действии нуклеофильных агентов на этоксикарбониевую соль, содержащую железо, происходит деалкилирование и расщепление σ -связи $\text{Fe}-\text{C}$. Реакцией это-

ксийкарбониевых солей железа, молибдена и вольфрама с динитрилом мало-
новой кислоты получены дицианметиленовые производные, относящиеся
к классу σ -аллильных комплексов металлов [169].

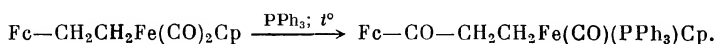


При УФ-облучении или нагревании дицианметиленовые производные же-
леза и вольфрама декарбонилируются и превращаются в π -аллильные ком-
плексы [169]:



Реакции как с сохранением, так и с разрывом σ -связи $\text{Fe}-\text{C}$ известны и
для ферроценилэтильного производного железа [46].

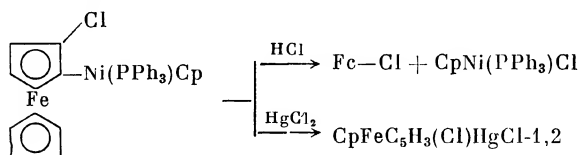
Расщепление σ -связи $\text{Fe}-\text{C}$ происходит при реакции ферроценилэтил-
ного производного с сулемой при нагревании или с иодом в CH_2Cl_2 при низ-
кой температуре. Реакция с PPh_3 происходит с замещением одной из CO -
групп на трифенилфосфин и карбонилированием σ -связи $\text{Fe}-\text{C}$.



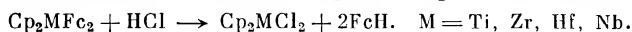
Ферроценилэтильное производное окисляется борфторидами тритилкати-
она и ферроения [46].

Ферроценилэтиленовый комплекс железа при действии таких пуклео-
фильных агентов, как трифенилфосфин, щелочь, иодид, цианид и трифтор-
ацетат натрия, разлагается, генерируя винилферроцен [4в].

Хлорферроценильное производное никеля протоллизуется соляной ки-
слотой, а при действии сулемы атом никеля замещается на ртуть [52].

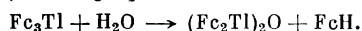


Дидициклопентадиенилметаллдиферроценилы ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$) реаги-
руют с сухим хлористым водородом с расщеплением связи $\text{M}-\text{Fc}$ [5]:



Для Cr_2TiFc_2 описаны реакции с иодом и окисью углерода [170]. Азотсодер-
жащие ферроценильные производные титана легко разрушаются при дейст-
вии воды [5].

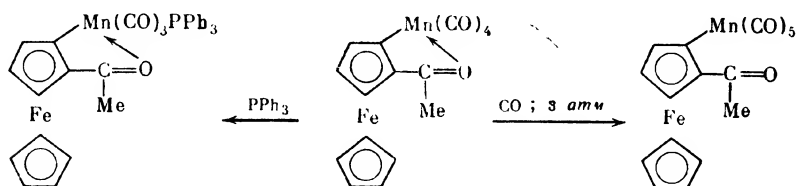
Триферроценилталлий с водой образует ферроцен и бис-(диферроценил-
таллий)оксид, а диферроценил(бутил)таллий — бис-(бутилферроценилтал-
лий)оксид [51].



Полагают, что иодирование ферроцена в присутствии трифторацетата
таллия протекает через промежуточное образование ферроценильного про-
изводного таллия [171].

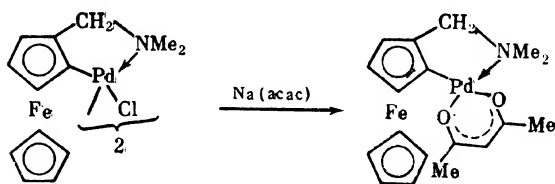
В триферроценилвисмуте σ -связь висмут—углерод разрушается в кислой
среде [3].

Для ферроценильного производного марганца описаны реакции с окисью
углерода и трифенилфосфином [172].

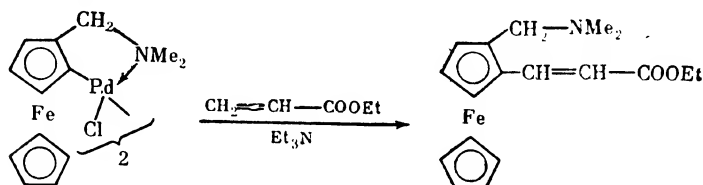


Ренийорганическое производное *N,N*-диметиламинометилферроцена безводным FeCl_3 окисляется до соответствующей ферроцениевой соли [172].

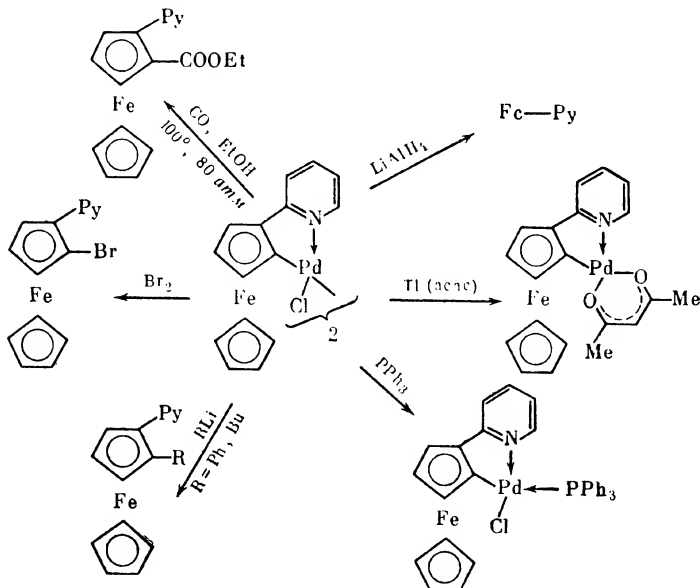
Найдено, что в димерных палладиевых производных ферроцена при действии ацетилацетоната натрия, фосфинов, фосфитов, аминов или ДМСО происходит разрушение галогенидных мостиков и образуются мооядерные комплексы [96в, 173—177].



Палладированные замещенные ферроцены реагируют с непредельными кетонами, нитрилами, сложными эфирами и стиролом, давая соответствующие непредельные соединения [178, 179]:

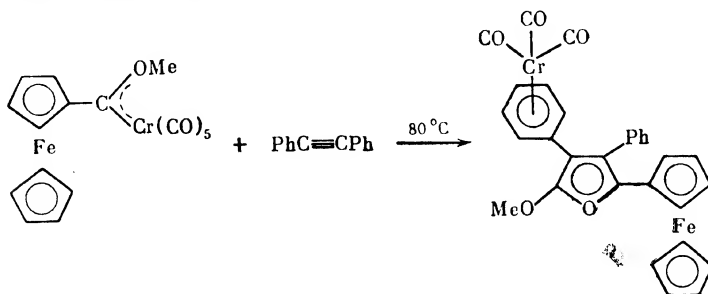


Описан синтез энантиомера $1,2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_5$ взаимодействием Ph_2PLi и оптически активного палладиевого соединения $1,2\text{-ClPd}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_5$ [180].

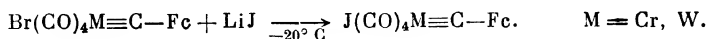


Палладийорганическое производное пиридилферроцена восстанавливается LiAlH_4 до пиридилферроцена, а при действии CO , брома и литийорганических соединений σ -связь $\text{Pd}-\text{C}$ расщепляется и образуются 2-замещенные пиридилферроцены [174].

Весьма ограничено изучена реакционная способность карбеновых и карбиновых комплексов с ферроценойльной группой. Известно лишь, что карбеновый комплекс хрома реагирует с дифенилацетиленом с образованием фуранового цикла [181].



Из карбиновых комплексов вольфрама получены кетильные комплексы типа $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}-\text{C}(\text{Fc})=\text{C}=\text{O}$ [182, 183]. В карбиновых комплексах хрома и вольфрама атом брома при низкой температуре обменивается на иод [2]:



ЛИТЕРАТУРА

1. Connor J. A., Jones E. M., Lloyd J. P. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. C20.
2. Moser G. A., Fischer E. O., Rausch M. D. — Ibid., 1971, vol. 27, p. 379; Fischer E. O., Gammel F. J., Basenhard J. O. et al. — Ibid., 1980, vol. 191, p. 261; Connor J. A., Lloyd J. P. — J. Chem. Soc. D, 1972, p. 1470; Fischer E. O., Schluge M., Basenhard J. O. et al. — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 3530; Fischer E. O., Schluge M., Basenhard J. O. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 719.
- 2a. Chisholm M. H., Potkul R. K. — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1978, vol. 8, p. 65.
3. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2141; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С., Плюжина В. Н. — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 1352; Несмеянов А. Н., Сазонова Н. С., Сазонова В. А., Месхи Л. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1827.
4. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2796; Pannel K. H., Cassias J. B., Crawford G. M., Flores A. — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 2671.
- 4a. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Еремин С. А. — ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 1208; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2645.
- 4б. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.
- 4в. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. — Там же, 1977, с. 2582.
5. Bürger H., Klüss C. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 56, p. 269; Thewalt U., Schomburg D. — Ztschr. Naturforsch. B, 1975, Bd. 30, S. 636.
- 5a. Razuvaev G. A., Domrachov G. A., Sharutin V. V., Suvorova O. N. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 141, p. 313; Zakharov L. W., Struchkov Yu. T., Sharutin V. V., Suvorova O. N. — Cryst. Struct. Commun., 1979, vol. 8, p. 439; Разуваев Г. А., Шарутин В. В., Домрачев Г. А., Суворова О. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2177.
6. Reeve W., Group E. F. — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
7. Hata K., Motoyama I., Watanabe H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 1719.
8. Halasa A. F., Tate D. P. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
9. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V. — Tetrahedron Letters, 1960, N 1, p. 1.
10. Goldberg S. L., Keith L. H., Prokhorov T. S. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
11. Mayo D. W., Ghaw P. D., Rausch M. D. — Chem. and Ind., 1957, p. 1388.

12. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 459.
13. Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
14. Rausch M. D., Vogel M., Rosenberg H. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
15. Schaaf R. L., Lenk C. T. — J. Chem. and Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 103.
16. Rausch M. D., Clappenelli D. J. — J. Organometal. Chem., 1963, vol. 10, p. 127.
17. Goldberg S. J., Mayo D. W., Vogel M. et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
18. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Тюрин В. Д., Губин С. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1938.
19. Benkeser R. A., Bach J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
- 19a. Osborne A. G., Whiteley R. H. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 162, p. 79.
20. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте Э. А. — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439.
21. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Федин Э. Г. — Там же, 1963, т. 152, с. 875.
22. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
23. Habib M. J. A., Watts W. E. — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2552.
24. Habib M. J. A., Watts W. E. — Ibid., 1969, p. 1469.
25. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 2241.
26. Pauson P. L., Watts W. E. — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
- 26a. Popp F. D., Moupanan E. B. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
27. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кумполова М. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2642.
28. Hata K., Motoyama I., Watanabe H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, p. 1698.
29. Чуранов С. С., Северенчук И. Р. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 631.
30. Spilness J. J., Pollegriani J. P., Jr. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3800.
31. Чалых Г. П., Соколова Е. Б., Чернышева Т. И. — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2337.
- 31a. Okuhara K. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 1487.
- 31b. Freeman M. B., Sheddon L. G. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1207.
32. Bruce M. I., Melvin M. J. — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 2107.
33. Helling J. F., Shechter H. — Chem. and Ind., 1959, p. 1157.
34. Elschenbroich C. E., Cais M. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
35. Acton E. M., Siverstein R. M. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1487.
36. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловецова Л. С. — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.
37. Rausch M. D., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M. — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 505.
38. Schlögl K., Fried M. — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 537.
39. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В. — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 634.
40. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. и др. — Там же, 1964, т. 155, с. 1130.
41. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. — Там же, 1963, т. 150, с. 321.
42. Post W., Cooks R. G., Kotz J. C. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1670.
43. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, p. 2371.
44. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
45. Shechter H., Helling J. F. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
46. Nesmeyanov A. N., Sazonova V. A., Drozd V. N. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
- 46a. Bishop J. J., Davison A., Kolcher M. L. et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 241.
- 46b. Seyferth D., Withers H. P., Jr. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C1.
- 46v. Osborne A. G., Whiteley R. H., Meads R. E. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, p. 345.
47. Marr G., Hunt T. — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 1070.
- 47a. Pat. 4152344 (USA), 1979; РЖХим, 1980, 1Н229П.
- 47b. Märkl G., Martin C., Weler W. — Tetrahedron Letters, 1981, N 22, p. 1207.
48. Davison A., Smart J. C. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 19, p. P7.
49. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2030.
- 49a. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Sazonova V. A., Moiseev S. K. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C6.
- 49b. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1171.
- 49v. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Моисеев С. К. — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 361.
50. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2077.
51. Несмеянов А. Н., Леменовский Д. А., Перевалова Э. Г. — Там же, 1975, с. 1667.

52. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Хомик Л. И., Леонтьева Л. И. — ДАН СССР, 1973, т. 209, с. 869.
53. Tsutsui M., Ely N. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 3650.
54. Tsutsui M., Ely N., Gebala A. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 78.
55. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 5453.
56. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
57. Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 721.
58. Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
59. Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. 125.
60. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Моисеев С. К. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 98.
61. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2594.
62. Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И. — Там же, 1967, с. 1867.
63. Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Melzer M. S. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2569.
64. Slocum D. W., Jones W. E., Crimmins T. F., Hauser C. R. — Ibid., 1969, vol. 34, p. 1973.
65. Slocum D. W., Engelmann T. R. — Ibid., 1969, vol. 34, p. 4101.
66. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
67. Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. — Chem. and Ind., 1964, p. 1831.
68. Slocum D. W., Jones W. E., Ernst C. R. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4278.
69. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. P11.
70. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 24.
71. Marr G., Peet J. H., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. P17.
72. Tirouflet J., Moise C., Champetier M. G. — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 1889.
73. Moise C., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1182.
74. Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 141.
75. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
76. Huffman J. W., Cope J. F. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
77. Moynan E. B., Popp F. D. — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 3565.
78. Bolton E. S., Pauson P. L., Sandu M. A., Watts W. E. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2260.
79. Peet J. H., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt II, 1973, p. 106; РЖХим, 1973, 12Ж471.
- 79a. Moise C., Sautrey D., Tirouflet J. — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 4562.
80. Brink M. — Tetrahedron Letters, 1971, p. 2233.
81. Moore R. E., Rockett B. W., Brown D. G. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. 141.
82. Huffman J. W., Cope J. F. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
83. Moise C., Tirouflet J. — Compt. rend., 1968, vol. 267C, p. 414.
84. Slocum D. W., Engelmann T. R. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 753.
85. Marr G. — Ibid., 1967, vol. 9, p. 147.
86. Gokel G., Hoffmann P., Kllimann H. et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.
87. Morris D. R., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. C21.
88. Morris D. R., Rockett B. W. — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179.
89. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1092.
- 89a. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2354.
90. Gay R. L., Crimmins T. F., Hauser C. R. — Chem. and Ind., 1966, p. 1635.
91. Peet J. H. J., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. C57.
- 91a. Davison A., Rudie A. W. — Ibid., 1979, vol. 169, p. 69.
92. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W. — Ibid., 1971, vol. 32, p. 227.
93. Slocum D. W., Jennings C. A., Engelmann T. R. et al. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
94. Slocum D. W., Engelmann T. R., Jennings C. A. — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
95. Peet J. H. J., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
96. Marquarding D., Klusacek H., Gokel G. et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 360.
- 96a. Hayashi T., Mise T., Fukushima M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1138; РЖХим, 1981, 13Ж349.
- 96b. Hayashi T., Yamamoto K., Kumada H. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4405.
- 96в. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C28.
97. Booth D. J., Rockett B. W. — Tetrahedron Letters, 1967, p. 1483.
98. Booth D. J., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 656.
99. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, с. 2133.
100. Hadlington M., Rockett B. W., Nelhaus A. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1436.

101. Shirafuji T., Odaira A., Yamamoto Y., Nozaki H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2884.
102. Slocum D. W., Stonemark F. E. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
103. Valkovich P. B., Gokel G. W., Ugi I. K. — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2947.
- 103a. Дрозд В. Н., Фрид Т. Ю. — ЖОХ, 1967, т. 3, с. 373.
104. Slocum D. W., Koonsvitsky B. P. — Chem. Commun., 1969, p. 846.
105. Eberhard L., Lampin J., Mathey F. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
106. Hedberg F. L., Rosenberg H. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3239.
- 106a. Osborne G., Whiteley R. H. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 181, p. 425.
107. Hedberg F. L., Rosenberg H. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 870.
108. Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E. — Chem. Commun., 1974, p. 967.
109. Seyferth D., Hofmann H. P., Burton R., Helling J. F. — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 227.
- 109a. Post E. W., Crimmins T. H. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C17.
- 109b. Reeve W., Group E. F. — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
- 109b. Rausch M. D. — Ibid., 1963, vol. 28, p. 3337.
110. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., Малыгина И. Л. — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
111. Pat. 1116396 (BRD), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 6131.
112. Pat. 799067 (Gr. Brit.), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 15094.
113. Benkeser R. A., Nagai Y., Hoos J. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
114. Несмеянов А. Н., Козловский А. Г., Губин С. П., Перевалова Э. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 580; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г. — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 616.
115. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А. и др. — Там же, 1971, т. 198, с. 1099.
116. Нефедов В. А., Нефедова М. Н. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 122.
117. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099; Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 727; Боев В. И., Домбровский А. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1789.
118. Rosenblum M., Fish R. W. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1253.
119. Makoto Kumada, Tadao Kondo, Koji Mimura et al. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 293.
120. Seyferth D., Helling J. F. — Chem. and Ind., 1961, p. 1568.
121. Shu P. S., Bechgaard K., Cowan D. O. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 1849.
- 121a. Захаркин Л. И., Брегадзе В. И., Охлобыстин О. Ю. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 761.
122. Atwood J. L., Bailey B. L., Limder B. L., Cook W. J. — Austral. J. Chem., 1973, vol. 26, p. 2297; Rogers R. D., Cook W. J., Atwood J. L. — Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 279.
123. Kotz J. C., Post E. W. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1661.
124. Kasahara A., Izumi T., Saito G. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 895; Kasahara A., Izumi T. — Ibid., p. 1256; Kasahara A., Izumi T., Maemura M. — Ibid., 1977, vol. 50, p. 1021.
125. Kasahara A., Izumi T. — Ibid., 1974, vol. 46, p. 665.
126. Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S. — Ibid., 1972, vol. 45, p. 951.
- 126a. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Anishchenko L. M., Reutov O. A. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 71, p. C41.
127. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
128. Pat. 3432533 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, p. 3486.
129. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 288.
130. Rausch M. D. — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
131. Несмеянова О. А., Перевалова Э. Г. — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1007.
132. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — Там же, 1973, т. 209, с. 1113; Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В., Яркевич А. Н. — Там же, 1977, т. 221, с. 1337; Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — Там же, 1978, т. 241, с. 1103.
133. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 652.
134. Pat. 3426053 (USA), 1969; Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11) Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 119; Bitterwolf T. E., Ling A. — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 367.
135. Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1842.
136. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 892; 1972, с. 1600.
137. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1918.
138. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И. и др. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1973, т. 14, с. 387; Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Grandberg K. I. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 65, p. 131.
139. Roling P. V., Rausch M. D. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.

140. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сакунцова Н. Д., Суворова И. К. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 442.
141. А. с. 265444 (СССР), 1970/ Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сакунцова Н. Д., Полякова И. П.; РЖХим, 1971, 4С373П.
142. Izumi T., Kasahara A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1955.
143. Kovar R. F., Rausch M. D. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
144. Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 367.
145. Несмеянов А. Н., Козловский А. Г., Губин С. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1139.
146. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А. — ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 1088.
147. Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
148. Marr G., White T. M. — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
149. Marr G., White T. M. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97.
150. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г. — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 616.
151. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 477.
152. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И. и др. — Там же, 1974, с. 1124; Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Дядченко В. П. — Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1979, т. 20, с. 299.
153. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 484.
154. Neuse E. W., Crossland R. K. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. 344.
155. Rausch M. D., Kovar R. F., Kraihanzel C. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1259.
156. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Gubin C. P., Kozlovskii A. G. — J. Organometal. Chem. 1968, vol. 11, p. 577.
157. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
158. Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Sedova N. N. et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 137, p. 217.
159. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1347.
160. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2831.
161. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T. et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
162. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А. и др. — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 1099.
163. Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaja E. R. — Chem. Commun., 1973, p. 338.
164. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Росинская Е. Р. — ЖСХ, 1974, т. 15, с. 74.
165. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Алексеев В. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1869.
166. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. — ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 832.
167. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
168. Леменовский Д. А., Элинсон М. Н., Афанйсова О. Б., Несмеянов А. Н. — Там же, 1975, с. 2105.
169. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2121; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И. — Там же, 1976, с. 1171; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. и др. — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 119.
170. Razuvaev G. A., Sharutin V. V., Domrachev G. A., Suvorova O. N. — В кн.: IX Междунар. конгр. по металлоорганическим соединениям (сентябрь 1979). Дижон, 1979, т. 1, с. 21.
171. Kaufman D., Kipper R. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1438.
172. Crawford S. S., Kesz H. D. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3193.
173. Gaunt J. C., Shaw B. L. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 511.
174. Kasahara A., Izumi T., Maemura M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1878.
175. Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 371.
176. Izumi T., Endo K., Saito O. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, p. 663.
177. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Троицкая Л. Л. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1528.
178. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А. — ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 124.
179. Kasahara A., Izumi T., Watabe H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, vol. 52, p. 957.
180. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 202, p. C58.
181. Dötz K. H., Dietz R., Neugebauer D. — Chem. Ber., 1979, Bd. 112, S. 1486.
182. Kreißl F. R., Ebere K., Uedelhoven W. — Ibid., 1977, Bd. 110, S. 3782.
183. Uedelhoven F., Ebere K., Kreißl F. R. — Ibid., 1979, Bd. 112, S. 3376.

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IVB ГРУППЫ

ВВЕДЕНИЕ

Ферроценовые производные получены для всех элементов IVB группы — кремния, германия, олова и свинца. Наиболее изучены соединения кремния, наименее — свинца. Особенно много исследований выполнено по кремний-ферроценам. Несмотря на большой объем работ в этой области, единственный обзор, затрагивающий тему данного раздела, является глава в монографии Борисова, Воронкова и Лукевича [1], опубликованной в 1965 г.

Ферроценовые соединения элементов IVB группы вполне устойчивы, а многие из них обладают высокой термической стабильностью и рядом других свойств, важных для практического их использования. В первую очередь это относится к ферроценильным соединениям кремния. Существует большая серия исследований в области применения кремнийферроценов.

Химические свойства ферроценовых соединений кремния в основных чертах те же, что свойства других кремнийорганических соединений. Реакционная способность связи кремния с ферроценильной группой выше, чем с фенильной. Специфические особенности ферроценила проявляются в образовании ферроцепофанов с силоксановым мостиком и в некоторых реакциях (ферроценилметил)кремниевых соединений $\text{FcCH}_2\text{SiR}_3$.

Своеобразные превращения, связанные с окислением железа в ферроценильной группе, найдены у ферроценовых соединений олова.

I. ПОЛУЧЕНИЕ

Ферроценовые производные элементов IVB группы синтезируют либо действием FeCl_2 на соответствующие замещенные циклопентадиены, либо введением группировки, содержащей элемент IVB группы, в ферроценовое производное.

Замещенные циклопентадиены применяются главным образом при получении дилилферроценов типа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiR}_3)_2$. Таким способом получено также ферроценовое производное германия.

Введение элемента IVB группы в ферроценовое ядро осуществляется разными методами. Чаще всего используется реакция литийферроценов и значительно реже — натриевых, магниевых или ртутных производных ферроцена с соединениями элементов IVB группы. С помощью ферроценилметаллов получены соединения кремния, германия, олова и свинца. Осуществлена термическая конденсация ферроцена с кремнийгидридами.

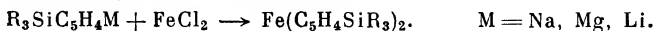
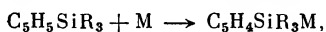
Силилферроцены, содержащие кремний в замещающей группе, образуются при гидросилилировании алкенил- и алкинилферроценов, при ацилировании ферроцена хлорангидридами кремнийорганических кислот, а также из спиртов, кетонов и кислот ферроценового ряда.

Получены ферроценильные соединения, в которых отсутствует прямая связь германия и олова с циклопентадиенильным кольцом.

А. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Наиболее доступным с технологической точки зрения является синтез кремнийорганических производных ферроцена из соединений циклопентадиена. Метод применим главным образом для получения гетероаннулярных дилилферроценов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiR}_3)_2$. Синтез осуществляется в две стадии.

Первая стадия включает в себя металлизирование силлилциклопентадиенов металлическим натрием [2—7], реактивом Гриньяра [8—13], литийорганическими соединениями [14—22] или порошкообразным литием [23]; на второй стадии осуществляется взаимодействие полученных металлических производных силлилциклопентадиенов с хлористым железом.

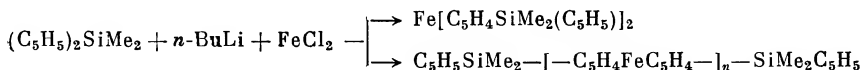


Использование на стадии металлизирования смеси циклопентадиена и силлилциклопентадиена приводит к образованию всех трех возможных продуктов реакции — ферроцена, моносиллил- и 1,1'-дисиллилферроценов; полученная смесь может быть разделена хроматографическим методом в сочетании с вакуумной разгонкой или с дробной кристаллизацией [19, 24].

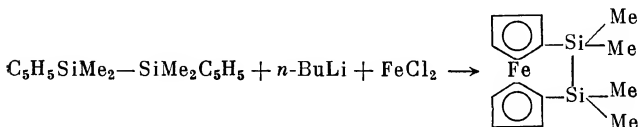
В качестве исходных кремнийциклопентадиенов используют триалкилсиллильные производные [2, 5, 7, 14, 15, 22] или соединения, имеющие в качестве заместителя у атома кремния водород [10, 11], хлорметил [17], дифенилфосфинометил [17а], винил [7, 12]; алкокси- и ароксигруппы [4, 6—8, 11, 13, 14, 17], амино- [3, 7, 9, 13] и силкоксигруппы [13, 16, 17], а также соединения, содержащие связи кремний—кремний [18, 19, 14] или кремний—углерод—кремний [18]. Могут быть использованы алкилзамещенные циклопентадиенильные производные кремния [2] и полисиллилированные циклопентадиены [18, 21, 22].

Объемные заместители у атома кремния создают значительные пространственные затруднения, что приводит к резкому снижению выхода конечных продуктов; так, если 1,1'-*бис*-(триметилсиллил)ферроцен образуется с выходом 50%, то 1,1'-*бис*-(три-*n*-гексилсиллил)ферроцен в аналогичных условиях выделен с выходом лишь 4% [15].

Кремнийорганические соединения, имеющие в молекуле две циклопентадиенильные группы, в условиях этой реакции ведут себя по-разному в зависимости от структуры исходного соединения. *бис*-Циклопентадиенилдиметилсилан образует либо 1,1'-*бис*-(циклопентадиенилдиметилсиллил)ферроцен, либо в зависимости от соотношения исходных реагентов олигомер, поли(1,1'-ферроценилен)диметилсилан с числом повторяющихся звеньев от 1 до 10, имеющий ферроцен в основной цепи [14].

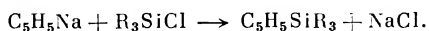


1,2-Дициклопентадиенилтетраметилдисилан при металлизировании бутиллитием и последующей обработке хлористым железом превращается в ферроценофан с двумя атомами кремния в мостике — 1,1'-(тетраметилдисиланилен)ферроцен (с гораздо большим выходом это соединение образуется из диметаллированного ферроцена) [24]:



1,3-Дициклопентадиенилгексаметилтрисилан, $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$, и *бис*-(циклопентадиенилдиметилсиллил)метан, $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$, не удается превратить в соответствующие производные ферроцена, поскольку они не металлизуются бутиллитием; считают, что оба соединения находятся в форме аддукта Дильса—Альдера [18, 24]. В то же время 1,5-дициклопентадиенилгексаметилтрисилоксан образует мостиковый ферроцен с выходом 6% [13].

Обычно циклопентадиенильные производные кремния получают непосредственно перед проведением синтеза по получению силилферроценов взаимодействием циклопентадиенида натрия с соответствующим хлорсиланом:



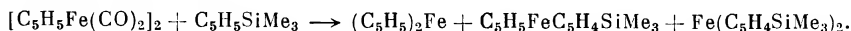
Для повышения выхода конечного продукта — гетероаннулярного дисиллферроцена — на стадии получения силилциклопентадиенов применяют избыток циклопентадиенида натрия с целью максимального превращения хлорсилана, а затем реакционную массу разлагают 5%-ным раствором соляной кислоты [2, 5]. При использовании эквимольных количеств хлорсилана и циклопентадиенида натрия и исключении стадии гидролиза получают очень низкие выходы дизамененных ферроценов, загрязненных ферроценом и другими продуктами.

Металлирование силилциклопентадиена металлическим натрием проводят в тетрагидрофуране [3—5, 7]. Однако при этом часто наблюдается частичный разрыв связи кремний—циклопентадиен натрием с образованием циклопентадиенида натрия [5, 7]. Для предотвращения этого процесса реакцию проводят при пониженной температуре (от 0 до -5°C) и/или в качестве растворителя используют смесь толуол—диэтиламином в соотношении от 10 : 3 до 3 : 1 [7]. Кроме того, для облегчения выделения конечного продукта и предотвращения его потерь (силлферроцены хорошо растворимы в тетрагидрофуране и могут вымываться водой) к реакционной массе добавляют петролейный эфир [5]. Описано также металлизирование силлциклопентадиенов натрием в эфире и его смесях с тетрагидрофураном, диметилловым эфиром этиленгликоля или в диоксане [2].

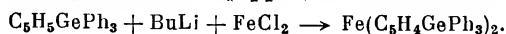
Получение 1,1'-бис-(диметилэтоксисилл)ферроцена [7]. Раствор 140 г (0,8 молей) $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ в 200 мл смеси толуола с диэтиламином (объемное соотношение 5 : 1) прибавляют к суспензии 18,4 г (0,8 г-ам) натрия в 300 мл смеси толуола с диэтиламином (5 : 1) при 40°C . После одного часа перемешивания при 40°C и охлаждения до 25°C в реакционную массу добавляют в четыре порции 50,8 г (0,4 моля) хлористого железа. После 2-часового перемешивания при 40°C реакционную массу медленно нагревают до 120°C для полного удаления диэтилamina, который в смеси с толуолом отгоняют по прямому холодильнику. Реакционную массу охлаждают до 20°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтрат упаривают, и жидкий маслянистый остаток 1,1'-бис-(диметилэтоксисилл)ферроцена перегоняют в вакууме. Выход 1,1'-бис-(диметилэтоксисилл)ферроцена составляет 273 г (70% от теорет.).

Магниеые производные силлциклопентадиенов получают действием хлористого изопропилмагния в тетрагидрофуране [8—11] или в смеси эфир—тетрагидрофуран [12, 13]. Применение для металлизирования силлциклопентадиенов фениллития и бутиллития иногда несколько снижает выходы кремнийферроценов по сравнению с использованием реактива Гриньяра [13]; в этом случае реакция редко проводится в тетрагидрофуране [17], чаще используют эфир [16, 18], смесь эфира с тетрагидрофураном [13, 17, 24], бензол [14], петролейный эфир [14, 15] или его смесь с бензолом [15]. При металлизировании поли(триметилсилл)циклопентадиена хорошие результаты были получены при использовании комплекса бутиллития с тетраметилэтилендиамином [21, 22]; выход 1,1',3,3'—тетракис-(триметилсилл)-ферроцена составил 65% [22], а 1,1',2,2',4,4'-гексакис-(триметилсилл)ферроцена — 25% [21].

При взаимодействии триметилсиллциклопентадиена с бис-(циклопентадиенил)дижелезотетракарбонилем получают смесь ферроцена, моно- и дисиллферроценов [25]:



Из других циклопентадиенильных производных элементов IVB группы синтез производных ферроцена описан только для германия [26]:



Б. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

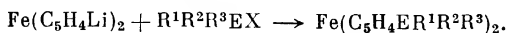
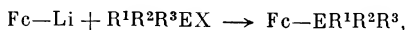
а. Использование ферроценилметаллов

Синтезы соединений ферроцена с элементами IVB группы, основанные на реакциях самого ферроцена и его производных, гораздо более многочисленны и разнообразны, чем синтезы на основе замещенных циклопентадиенов.

Наибольшее значение среди них имеют превращения металлоорганических производных ферроцена — соединений лития, натрия, магния и ртуты.

1. Синтез из литийорганических производных ферроцена

При взаимодействии литийферроценов с алкил- и арилгалогенидами элементов IVB группы получают ферроценовые производные кремния, германия, олова и свинца (табл. 1).



E = Si [10, 12, 15, 19, 20, 24, 29, 31, 32, 35—41, 45], Ge [24], Sn [49—52], Pb [50, 51].

Металлирование ферроцена бутиллитием в эфире или в смеси эфир—тетрагидрофуран протекает с образованием моно- и дилитийферроценов (см. гл. 14), поэтому обработка реакционной массы галогенидами элементов IVB группы приводит к смеси по крайней мере трех продуктов — исходного ферроцена, моно- и дизамещенного гетероаннулярного производных. Разделение продуктов требует применения вакуумной ректификации или дробной кристаллизации, что является значительным недостатком этого метода.

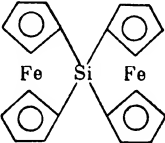
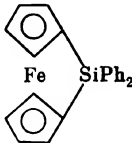
Использование метода «монолитирования» ферроцена [53] (см. гл. 14) позволяет направлять реакцию в сторону образования преимущественно моносиллил- и моногермилпроизводных ферроцена с небольшой примесью дизамещенных продуктов [24, 29, 40, 45]; однако при этом большое количество ферроцена возвращается из реакции без изменения. Было отмечено, что взаимодействие хлорсиланов с литийферроценами не протекает количественно — выходы силлилферроценов ниже, чем продуктов карбоксилирования [29].

Получение FcSiMe_3 [29]. В трехгорлую литровую колбу помещают 50 г (0,27 молей) ферроцена в 500 мл смеси эфир—тетрагидрофуран (1 : 1), в атмосфере азота приливают 0,28 молей *n*-BuLi и реакционную массу перемешивают в течение 6 час. при комнатной температуре. Затем медленно добавляют 36,2 г (0,33 моля) Me_3SiCl и продолжают перемешивание еще в течение 10 час. Полученный раствор после отстаивания декантируют с осадка хлористого лития, и органический растворитель отгоняют. Образовавшуюся массу экстрагируют холодным гексаном для отделения продукта реакции от непрореагировавшего ферроцена. Гексан выпаривают и процесс экстракции повторяют. Оранжево-красную жидкость перегоняют в вакууме, при этом возгоняется небольшое количество ферроцена. Получают 19,9 г (29%) FcSiMe_3 и 2,8 г (6%) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2$.

При взаимодействии с триметилхлорсиланом полилитированного ферроцена, полученного металлизацией ферроцена бутиллитием при повышенных температурах (70—100 °C), получают полимерные продукты неизвестного состава: использование на стадии металлизирования тетраметилэтилендиамина приводит к смеси полисиллилферроценов [34, 35]. Из реакционной массы был выделен 1,1',3,3'-тетракис-(триметилсиллил)ферроцен.

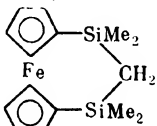
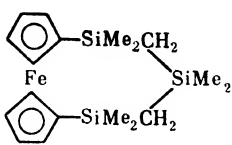
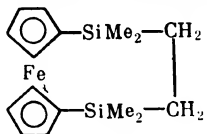
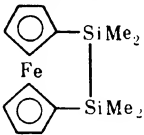
1,1'-Дилитийферроцен при взаимодействии с триметилхлорсиланом дает 1,1'-бис-(триметилсиллил)ферроцен с выходом 76% (одновременно наблюдается образование небольших количеств ферроцена) [33], а при взаимо-

Таблица 1. Ферроценовые производные элементов IVB группы, полученные из моно- и дилитийферроценов

Реагент	Заместитель в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
SiCl ₄	—Si(Fe) ₃ 	— 7 17	[27] [28] [28a]
Me ₂ SiCl ₂	—SiMe ₂ Cl	10	[29]
Me ₂ HSiCl	—Si(Fe)Me ₂	67	[30]
Me ₃ SiCl	—SiHMe ₂	11	[29]
	—SiMe ₃	19—29	[29, 31, 32]
	—SiMe ₃	50	[26]
	1,1'-(—SiMe ₃) ₂	27—36	[26, 31, 32]
	1,1'-(—SiMe ₃) ₂	76	[33]
	1,1',3,3'-(—SiMe ₃) ₄	—	[34, 35]
	(—SiMe ₃) _n	—	[34, 35]
Me ₂ Si(OMe) ₂	—SiMe ₂ OMe	5,4	[24]
MeEtHSiCl	—SiHMe ₂	—	[10]
	1,1'-(—SiHMe ₂) ₂	—	[10]
Et ₂ HSiCl	—SiHMe ₂	—	[10]
	1,1'-(—SiHMe ₂) ₂	—	[10]
Et ₃ SiH	—SiEt ₃	18	[10]
	1,1'-(—SiEt ₃) ₂	—	[36]
n-Pr ₃ SiBr	1,1'-(—Si(Pr-n) ₃) ₂	—	[36]
(F ₃ CCH ₂ CH ₂) ₃ SiCl	—Si(CH ₂ CH ₂ CF ₃) ₃	—	[36]
	1,1'-(—Si(CH ₂ CH ₂ CF ₃) ₃) ₂	—	[36]
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ SiBr	—Si(C ₆ H ₁₃ -n) ₃	32;	[15]
	1,1'-(—Si(C ₆ H ₁₃ -n) ₃) ₂	35	[15]
(CH ₂ =CH)Me ₂ SiCl	—SiMe ₂ (CH=CH ₂)	22;	[12]
	1,1'-(—SiMe ₂ (CH=CH ₂)) ₂	31	[12]
	—SiMe ₂ (C ₆ H ₁₃ -n) (см. *2)	—	[37]
(CH ₂ =CH)MeEtSiCl	—SiMeEt(CH=CH ₂)	38;	[12, 38]
	1,1'-(—SiMeEt(CH=CH ₂)) ₂	49	[12, 38]
(CH ₂ =CH)MePhSiCl	—SiMePh(CH=CH ₂)	40	[12, 38, 39]
	1,1'-(—SiMePh(CH=CH ₂)) ₂	32	[12, 38]
	—SiMePh(C ₆ H ₁₃ -n) (см. *2)	—	[37]
(CH ₂ =CHCH ₂)Me ₂ SiCl	—SiMe ₂ (CH ₂ CH=CH ₂)	43	[40]
		23	[28]
Ph ₂ SiCl ₂		32	[28a]
	—SiPh ₂ Fe	42	[30]
Ph ₃ SiCl	—SiPh ₃	49—66	[26, 30, 41—43]
	1,1'-(—SiPh ₃) ₂	12	[41]
Ph ₂ SiHCl	—SiPh ₂ H	42	[44]
PhMe ₂ SiCl	—SiMe ₂ Ph	81	[45]

*1 Приведены заместители и их положение в ферроценовом ядре. Аномальные продукты реакции даны полностью. *2 Соединения образуются в присутствии избытка n-BuLi.

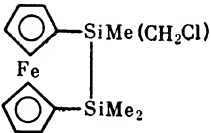
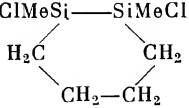
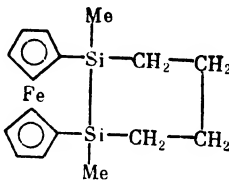
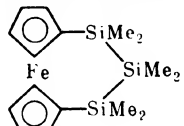
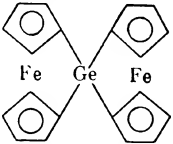
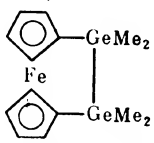
Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-p)$	80	[45]
$(m\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)$	84	[45]
$(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-p)$	78	[45]
$(m\text{-BrC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-m)$	90	[45]
$(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-p)$	77	[45]
$(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-m)$	91	[45]
$(m\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-m);$ $1,1'-[-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-m)]_2$	—	[36]
$(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)$	79	[45]
$(m\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-m)$	75	[45]
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{Me}_2\text{SiCl}$	$-\text{SiMe}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)$	88	[45]
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{PhSiCl}-(\text{OMe})$ (см. *3)	$-\text{SiPh}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)\text{OMe}$	—	[46, 47]
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiH}_3$	$-\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)\text{H}_2$	—	[48]
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{PhHSi}-(\text{OMe})$ (см. *3)	$-\text{SiHPh}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)$	—	[46, 47]
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{PhSi}-(\text{OMe})\text{OMe}$ (см. *3)	$-\text{SiPh}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)\text{OMe};$ $-\text{SiPh}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)\text{OMe}$	20;	[46, 47]
$(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{Cl}$	$-\text{SiPh}(\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha)\text{OMe}$	80	[46, 47]
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$	$1,1'-[-\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)]_2$	58	[20]
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$	$-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	27	[24]
	$-\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3;$	23;	[18]
	$1,1'-(-\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	9	[18]
$\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$		8	[18]
$\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$		—	[18]
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl} + \text{Me}_3\text{SiCl}$	$1\text{-SiMe}_3\text{-}1'\text{-SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	4,4	[18]
$\text{ClSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$		14	[18]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$	$-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$	7—13	[24]
	$1,1'-(-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3)_2$	57	[24]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl} + \text{Me}_3\text{Si}(\text{OEt})_2$	$1-(-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3)-1'\text{-SiMe}_2(\text{OEt})$	—	[24]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMeCl}_2$	$-\text{SiMeEt}-\text{SiMe}_3$ (см. *4)	18	[24]
	$-\text{SiMe}(\text{Fc})-\text{SiMe}_3$	18	[24]
$\text{ClSiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$		34	[24]

*3 Заместитель Meп означает ментил.

*4 Соединение образуется в присутствии избытка EtLi.

Таблица 1 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
$\text{Cl}(\text{ClCH}_2)\text{MeSi}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$		20	[24]
$\text{ClMeSi}-\text{SiMeCl}$ 		22	[24]
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}$	$(\text{FcSiMe}_2)_2\text{SiMe}_2$; 	5,4 50	[24] [24]
GeCl_4	$-\text{Ge}(\text{Fc})_3$	42,5	[27]
Me_3GeCl	$-\text{GeMe}_3$	12	[24]
Ph_2GeCl_2		19	[28a]
$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2\text{Cl}$	$-\text{GeMe}_2-\text{GeMe}_3$; $1,1'-(-\text{GeMe}_2-\text{GeMe}_3)_2$	15; 53	[24] [24]
$\text{ClMe}_2\text{Ge}-\text{GeMe}_2\text{Cl}$		44	[24]
$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$	$-\text{SiMe}_2-\text{GeMe}_3$; $1,1'-(-\text{SiMe}_2-\text{GeMe}_3)_2$	12; 41	[24]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{GeMe}_2\text{Cl}$	$-\text{GeMe}_2-\text{SiMe}_3$; $1,1'-(-\text{GeMe}_2-\text{SiMe}_3)_2$	4,8; 79	[24]
SnCl_4	$-\text{Sn}(\text{Fc})_3$	—	[27]
Et_3SnCl	$-\text{SnEt}_3$; $1,1'-(-\text{SnEt}_3)_2$	11; 19	[49]
$(n\text{-Pr})_3\text{SnCl}$	$-\text{Sn}(\text{Pr-}n)_3$; $1,1'-[-\text{Sn}(\text{Pr-}n)_3]_2$	12; 21	[49]
$(n\text{-Bu})_3\text{SnCl}$	$-\text{Sn}(\text{Bu-}n)_3$; $1,1'-[-\text{Sn}(\text{Bu-}n)_3]_2$	10; 20	[49—51] [49]
Ph_2SnCl_2	$-\text{SnPh}_2(\text{Fc})$	60	[30]
Ph_3SnCl	$-\text{SnPh}_3$; $-\text{SnPh}_3$	28 71	[50, 51] [30]
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$	$-\text{Sn}(\text{Fc})[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$	44	[52]
PbCl_4	$-\text{Pb}(\text{Fc})_3$	—	[27]
Ph_3PbCl	$-\text{PbPh}_3$	20	[50, 51]

действию с N,N-диметиламинодиметилхлорсиланом — 1,1'-бис-(диметиламинодиметилсилил)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}_2)_2$, с выходом только 58% [20]. Аналогично получены другие кремний- и германийорганические производные ферроцена [24, 28].

Получение 1,1'-бис-(триметилсилил)ферроцена [33]. 27,9 г (0,15 молей) ферроцена в 1,2 л петролейного эфира (т. кип. 60—80 °С) медленно приливают к смеси 34,9 г (0,3 моля) тетраметилэтилендиамина и 0,3 моля *n*-бутиллития в гексане. Реакционную массу перемешивают в течение 6 час. при комнатной температуре, после чего по каплям прибавляют 32,4 г (0,3 моля) триметилхлорсилана в 50 мл петролейного эфира. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 12 час., затем нагревают при температуре кипения в течение 30 мин. и после охлаждения гидролизуют и экстрагируют эфиром. Органический слой высушивают MgSO_4 , растворитель отгоняют, а полученный остаток охлаждают до —78 °С для осаждения непрореагировавшего ферроцена (8,2 г), который отделяют фильтрованием. Фильтрат нагревают в вакууме для возгонки оставшегося ферроцена (1,8 г). После перегонки в вакууме получают 24,2 г 1,1'-бис-(триметилсилил)ферроцена, (76% на вступивший в реакцию ферроцен).

Для синтеза индивидуальных производных ферроцена с элементами IVB группы используют также индивидуальные моно- и дилитийферроцены, полученные из моноиод- [52], моно- и дибромферроценов [30] или хлормеркурферроцена [24, 26, 43]; в последнем случае при действии хлорсиланов наблюдается образование некоторого количества ферроцена (до 8%) [43]. Если в качестве исходного соединения применять 1,1'-бис-(хлормеркур)ферроцен, то наряду с дилилированным продуктом образуется до 8% моно-силилированного производного [26].

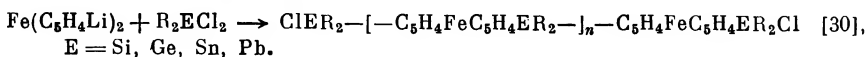
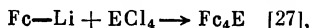
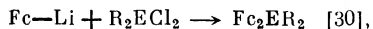
Из литийферроцена были получены кремнийорганические производные, имеющие в качестве заместителя у атома кремния алкил- [15, 26, 29, 31, 33—35, 42], арил- [30, 41—43], алкил- и арил- [36, 45], фторалкил- [36], amino- [20] и силоксигруппы [24], водород [10, 29], винил [12, 38, 40], хлор [29, 42] и группы, содержащие связь кремний—кремний [24], а также дилильные производные, имеющие у атомов кремния неодинаковые заместители [18] (в случае использования в реакции с дилитийферроценом смеси хлорсиланов).

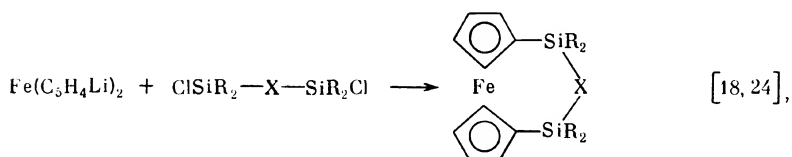
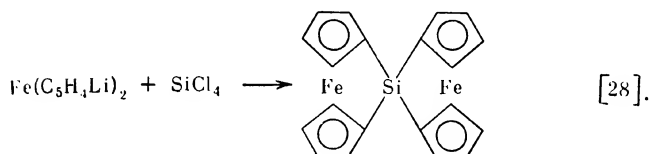
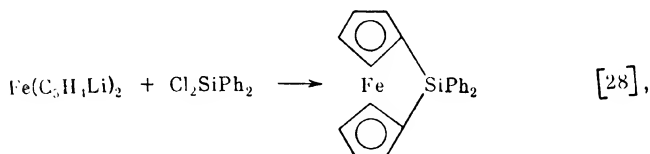
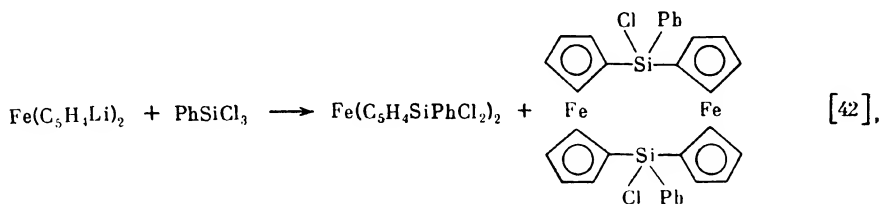
При взаимодействии смеси моно- и дилитийферроценов с тригексилбромсиланом наряду с тригексилсилилферроценом образуется небольшое количество (до 0,11%) диферроценила [54, 55].

Показано [56], что реакция литийферроценов с винилхлорсиланами приводит к продуктам присоединения бутиллития, находящегося в реакционной массе, к винильной группе винилсилилферроцена. Вторым побочным процессом при получении винилсилилферроценов, существенно снижающим выход целевого продукта, является полимеризация, для предотвращения которой необходимо использовать в качестве ингибитора гидрохинон. Полностью избежать смолообразования удастся снижением температуры реакции до —35° или до —40 °С [12].

Несмотря на то что гидросиланы легко взаимодействуют с литийорганическими соединениями по связи Si—H, реакция литийферроцена с хлоргидросиланами позволяет получать силилферроцены, содержащие связь Si—H, с выходом до 70%. Специальными опытами было показано, что литийферроцен реагирует с Et_3SiH лишь при длительном нагревании [57].

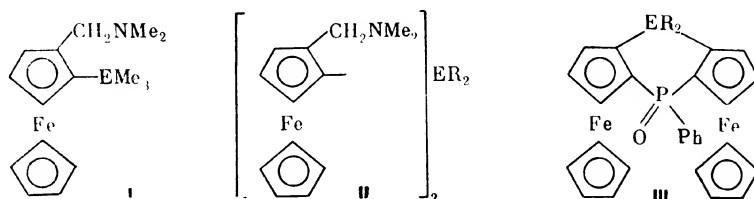
Если в реакции с литийферроценами использовать полиалогениды IVB группы, то в зависимости от соотношения реагентов можно получить моно-, ди-, тетра- и полиферроценильные производные, а также ферроцеиофаны с атомами кремния в мостике:





$\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}_2 - \text{SiMe}_2 - \text{CH}_2, \text{CH}_2 - \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_4$.

Использование металлизированных замещенных ферроценов позволило получить соединения, имеющие в молекуле помимо элементов IVB группы другие заместители. Из металлизированных аминотетилферроценов [60—64], N-этилферроценкарбамида [58] и окиси диферроценилфенилфосфина [59] получены соответствующие гомоаннулярные силил- и станилпроизводные ферроцена (табл. 2).

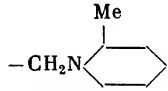
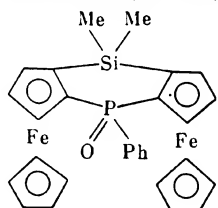
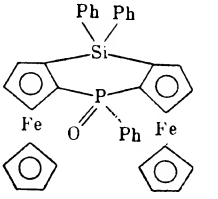
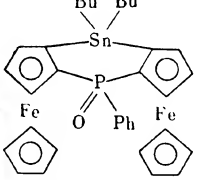


На основе превращения диметиламинометильной группы в соединении I ($\text{E} = \text{Si}$) удалось получить серию гомоаннулярных кремнийпроизводных ферроцена (карбинол, его простой эфир, альдегид, N-анилин, азид и т. д.) [60, 61, 65, 66, 66a].

Для соединений II и III, обладающих планарной хиральностью, были выделены индивидуальные стереоизомеры.

При взаимодействии изопропилферроцена с бутиллитием в присутствии (—)спартеина металлизирование происходит в положения 1 и 3 и после обработки реакционной массы триметилхлорсиланом с выходом 80% выделяют 1-изопропил-1',3-бис-(триметилсилил)ферроцен (одновременно в количестве 5% образуется моносиланное производное и второй дисилилзамещенный изомер) [60, 61].

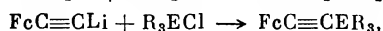
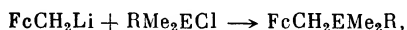
Таблица 2. Соединения ферроцена с элементами IVB группы, полученные из литированных *n*-бутиллитием производных ферроцена

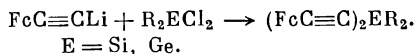
Заместитель в ферроцене	Реагент	Продукт реакции * ¹	Выход, %	Литература
$-i\text{-Pr}$	Me_3SiCl	$1,1-(\text{—SiMe}_3)_2\text{—}3-(\text{—}i\text{-Pr})$	80	[60, 61]
$\text{—CH}_2\text{NMe}_2$	Me_3SiCl	$1-(\text{—SiMe}_3)_2\text{—}2-(\text{—CH}_2\text{NMe}_2)$	79	[62]
	Me_2SiCl_2	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{—CH}_2\text{NMe}_2)]_2\text{SiMe}_2$; $1-(\text{—SiMe}_2\text{Bu})\text{—}2-(\text{—CH}_2\text{NMe}_2)$ (см. * ²)	55 14	[62] [62]
	Me_2SnCl_2	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{—CH}_2\text{NMe}_2)]_2\text{SnMe}_2$ (см. * ³); $1-(\text{—SnMe}_2\text{Bu})\text{—}2-(\text{—CH}_2\text{NMe}_2)$ (см. * ²)	— 85	[63] [64]
	Bu_2SnCl_2	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{—CH}_2\text{NMe}_2)]_2\text{SnBu}_2$; $1-(\text{—SnBu}_3)\text{—}2-(\text{—CH}_2\text{NMe}_2)$ (см. * ²)	8 88	[64] [64]
	Me_3SiCl	$1-(\text{—SiMe}_3)\text{—}2-(\text{CH}_2\text{N} \text{—} \text{ring})$	57	[60, 61]
—CONHEt	Me_3SiCl	$1-(\text{—SiMe}_3)\text{—}2-(\text{—CONHEt})$	12	[58]
—P(=O)Ph(Fc)	Me_3SiCl	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(2\text{—SiMe}_3)]_2\text{P(=O)Ph}$	25	[59]
	Me_2SiCl_2		10	[59]
	Ph_2SiCl_2		10	[59]
	Bu_2SnCl_2		10	[59]

*¹ Указаны только заместители в ферроценовом ядре и их положение, если вещество не приведено полностью. *² Соединение получено в присутствии избытка *n*-BuLi. *³ Выделено 2 стереоизомера.

Взаимодействие литиевого производного 1-эндо-метокси-2,3-ферроценоиндена с триметилхлорсиланом приводит к 1-экзо-(триметилсиллил)-2,3-ферроценоиндену; реакция протекает с обращением конфигурации у атома углерода [67].

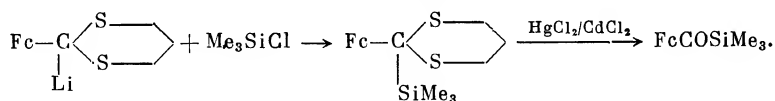
Для синтеза ферроценовых производных элементов IVB группы были использованы также ферроценилметиллитий [68—70] и ферроценилацетиленид лития [71—73a]:





При расщеплении 1,1'-диметиленоксиферроцена литием в тетрагидрофуране с последующим взаимодействием с триметилхлорсиланом был получен с выходом 18% 1,1'-бис-(триметилсилилметил)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [74].

Из литиевого производного 2-ферроценил-1,3-дитиана синтезирован силлазамещенный ферроценилдитиан, который под действием $\text{HgCl}_2/\text{CdCl}_2$ в водном ацетоне расщепляется до ферроценилтриметилсилилкетона [75]:



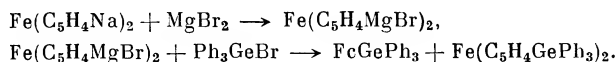
2. Синтез из натрийорганических производных ферроцена

Натрийорганические производные ферроцена используются в синтезе силл- и гермилферроценов гораздо реже, чем литийорганические соединения [15, 26, 32, 76—78]. При взаимодействии динатрийферроцена с триорганохлорсиланами и -германами наряду с 1,1'-дизамещенными ферроценами образуются значительные количества монозамещенных ферроценов, кроме того, выделено около 2% трисилилированного ферроцена [26].

В результате обработки триэтилхлорсиланом продуктов металлизирования алкилферроценов амилнатрием получают смесь исходного и полисилилированных соединений [32, 78], из которой выделено около 16% 1-алкил-1'-триэтилсилилферроцена [78].

3. Синтез из магнийорганических производных ферроцена

Реактив Гриньяра, полученный из динатриевого производного ферроцена, при взаимодействии с трифенилбромгерманом дает, как и в случае самого динатриевого производного, смесь моно- и дизамещенных продуктов [26]; выход моногермилного производного достигает 32%, а дигермилферроцен образуется лишь в следах, хотя карбонилирование этой же реакционной массы приводит к очень незначительным количествам ферроцен-монокарбоновой кислоты.

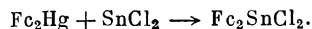


Галогенарилферроцены, например *n*-бромфенил- и 1,1'-ди(*n*-бромфенил)-ферроцены, при взаимодействии с магнием образуют реактив Гриньяра, который используется для синтеза производных фенилферроцена, имеющих в фенильном ядре в качестве заместителя кремний [79, 80]:



4. Синтез из ртуторганических производных ферроцена

Взаимодействием диферроценилртути с двуххлористым оловом в полярных растворителях получают диферроценилдихлорстаннан [30, 81, 82].



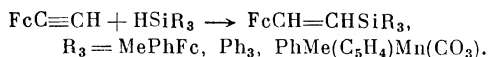
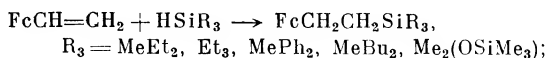
Наибольшие выходы (70%) достигнуты в диметоксиэтаноле. В углеводородах в присутствии SnCl_2 происходит протодемеркурирование диферроценилртути [83].

Свободнорадикальная реакция диферроценилртути с $(R_3Sn)_2$ приводит к образованию триалкилстаннилферроценов с высокими выходами [83a]. При этом не происходит образования в качестве побочных продуктов 1,1'-ди-замещенных ферроценов в отличие от синтеза $FcSnR_3$ через ферроцепиллитий.

Поликонденсация 1,1'-бис-(хлормеркур)ферроцена с дихлорсиланами приводит к кремнийферроценосодержащим полимерам — порошкообразным или смолистым веществам, нерастворимым в органических растворителях [84, 85].

б. Гидросилилирование непредельных производных ферроцена и родственные реакции

В присутствии катализатора Спайера, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, легко протекает гидросилилирование винил- и этинилферроценов [39, 86, 86a]. Гидридсиланы с объемными заместителями у атома кремния (фенил, ферроценил) при взаимодействии с этинилферроценом дают только β -изомеры $FcCH=CHSiR_3$:

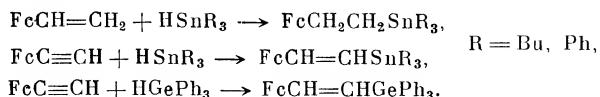


Гидридсиланы с менее объемными заместителями, например триэтилсилан, дают смесь α - и β -изомеров. Во всех случаях β -изомеры имеют *транс*-конфигурацию.



Выходы продуктов гидросилилирования превышают 70%. Реакция этинилферроцена с ферроценосодержащим гидридсиланом протекает экзотермически, в остальных случаях требуется нагревание до 75—80° С.

Гидрогермилрование и гидростаннирование винил- и этинилферроценов осуществляется при нагревании их с моногидридами германия и олова [87—89]:

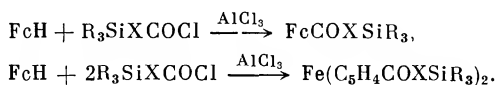


Полученные этиленовые производные представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Соединения, имеющие заместители у β -углеродного атома винилферроцена, инертны в реакциях гидросилилирования и гидростаннирования [87, 89, 90].

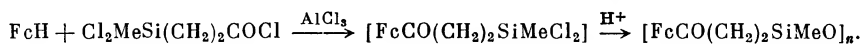
в. Синтез с помощью реакций типа Фриделя—Крафтса

При ацилировании ферроцена хлорангидридами кремнийорганических кислот в присутствии хлористого алюминия в зависимости от соотношения исходных реагентов получают кремнийсодержащие моно- или 1,1'-диацилферроцены [91—96]:

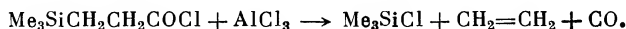


Реакция описана для хлорангидридов алифатических и ароматических кислот, а также для замещенных ферроценов. В случае использования

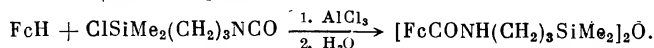
хлорангидридов, содержащих у кремния атомы хлора, получают ферроцен-содержащие хлорсиланы, которые чаще всего выделяют в виде соответствующих силоксанов или полисилоксанов [92, 93, 96]:



Хлористый алюминий медленно прибавляют к раствору ферроцена и кремнийзамещенного ацилхлорида. Попытки ацилирования предварительно приготовленным комплексом ацилхлорида с AlCl_3 были безуспешны, поскольку хлористый алюминий расщепляет связь кремний—углерод с одновременным выделением CO и образованием неопределенного углеводорода [96]:



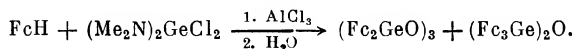
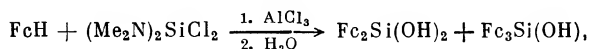
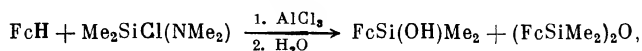
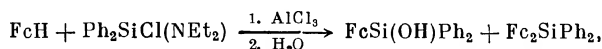
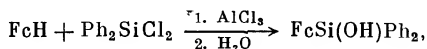
Аналогично хлорангидридам реагируют с ферроценом кремнийорганические изоцианаты [97]:



Силилирование ферроцена винилсиланами ведет к образованию моно- и ди- β -силилэтилферроценов [97a]:



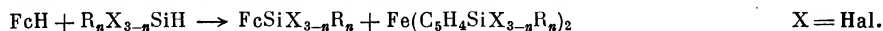
Описано силилирование и гермиллирование ферроцена хлор- и аминоксиланами и -германами в присутствии катализаторов реакции Фриделя—Крафтса [98—100]:



Реакция протекает через промежуточный силиконовый или германиевый ионы, которые в условиях проведения синтеза стабилизируются за счет образования π -комплекса с ферроценом [100]. Большие выходы производных германия по сравнению с кремнийорганическими производными обусловлены более эффективным π -комплексобразованием германиевого иона, более слабой силой связи германий-азот и более высокой основностью азота, связанного с германием, что приводит к усилению координации атома азота с хлористым алюминием.

г. Реакции термической конденсации ферроцена с кремнийгидридами

Термическая конденсация ферроцена с хлоркремнийгидридами протекает при температуре 250—370 °C и давлении 30—40 атм [101, 102]:



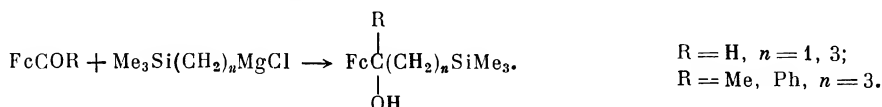
Оптимальная температура реакции для Cl_3SiH — 340 °C, выход силилированных продуктов достигает 42% (22% моно- и 20% дисилилферроцена) [57]. Одновременно образуются кремнийгидридпроизводные ферроцена, полизамещенные кремнийорганические производные ферроцена, а также про-

дукты распада соединений по связи железо—кольцо — силлилциклопентадиены. Увеличение выходов силлиферроценов происходит при увеличении мольного соотношения гидридсилан : ферроцен. В случае эквимольных количеств ферроцена и трихлорсилана силлиферроцены не образуются. Использование в качестве катализатора кислот Льюиса (SnCl_4 , AlCl_3 , BCl_3) не приводит ни к увеличению выходов, ни к значительному снижению температуры реакции [57].

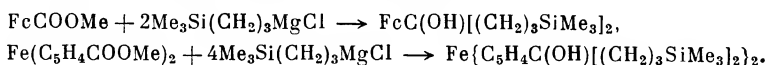
Аналогично протекает образование кремнийорганических производных ферроцена из ферроцена и гидридсиланов под действием γ -излучения при комнатной температуре, однако выходы продуктов реакции невелики (3—11%); все полученные при этом силлиферроцены, по данным ИК-спектров, содержат связь Si—H [57, 102].

д. Синтез из кислородсодержащих и других производных ферроцена

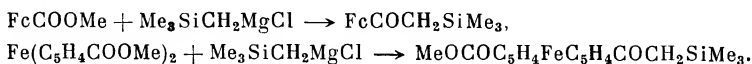
Кислородсодержащие производные ферроцена — альдегиды, кетоны и эфиры кислот — реагируют с реактивами Гриньяра, полученными из галогензамещенных кремнийорганических соединений, с образованием продуктов, содержащих кремний в боковой цепи. Альдегиды и кетоны образуют вторичные и третичные карбинолы [90, 102a]:



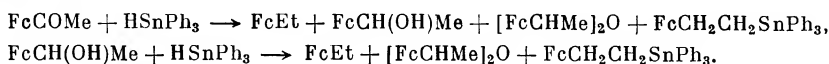
Карбометоксиферроцены при взаимодействии с хлористым γ -триметилсиллилпропилмагнием также превращаются в карбинолы [103]:



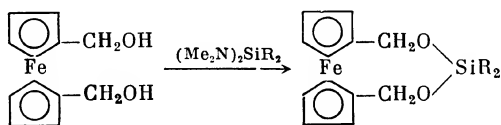
Однако хлористый триметилсиллилметилмагний реагирует с эфирами кислот с образованием кетосиланов; при этом в случае эфира дикислоты в реакции участвует только одна карбометоксильная группа [103]:



Трифенилстаннан при взаимодействии с кетонами и спиртами ферроценового ряда наряду с продуктами восстановления (алкилферроценами, карбинолами и простыми эфирами) образует также оловосодержащие производные ферроцена [87, 104]:



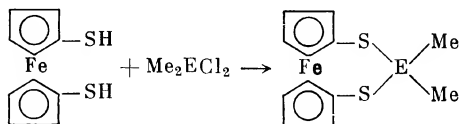
1,1'-бис-(Оксиметил)ферроцен реагирует с аминосиланами, давая ферроценофаны с группой O—Si—O в мостике [105].



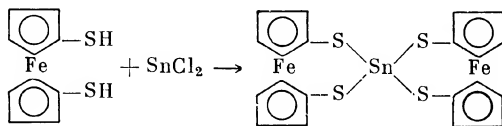
Аналогичная реакция с бис-(диметиламино)диметилсиланом дает циклический мономер в смеси с низкомолекулярными полимерными продуктами, от которых не удастся отделить ферроценофан. Проведение реакции при 0 °C

с последующей отгонкой диметиламина в вакууме при 100 °C приводит только к полимерным продуктам.

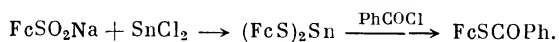
Ферроцен-1,1'-дитиол реагирует с Me_2ECl_2 ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) в присутствии триэтиламина с образованием с высокими выходами 1,3-дитиа[3]ферроценофанов [105a]:



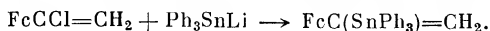
Использование SnCl_2 в этой реакции позволяет получить спироферроценофан [105a]:



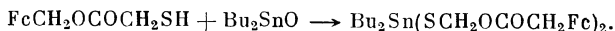
Натриевая соль ферроценсульфокислоты восстанавливается хлористым оловом в спирте с образованием дитиоферроценолята олова [106]. Продукт реакции был идентифицирован превращением его в тиоферроценилбензоат.



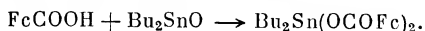
При действии трифенилстаннилития на α -хлорвинилферроцен был получен 1-ферроценил-1-трифенилстаннилэтилен [88]:



Ферроценилметилловый эфир тиогликолевой кислоты при конденсации с дибутилоловооксидом дает дибутилолово-S,S-бис-(ферроценилтиогликолят) [64]:



Ферроценкарбоновая кислота реагирует с дибутилоловооксидом с образованием карбоксилата олова:



Карбоксильные группы в обоих соединениях по данным ИК-спектров являются бидентатными хелатообразующими лигандами, и координационное число атома олова равно 6.

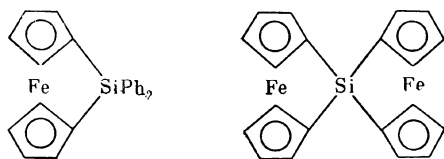
1,1'-бис-(Дифенилфосфино)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$, образует с кислотами Льюиса комплексы по атому фосфора; в случае SnX_4 выделены комплексы состава $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2 \cdot n\text{SnX}_4$, где $n=1, 5$ и 2 [107]. Наиболее вероятной для $n=1, 5$ является структура $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\text{SnX}_2 \cdot (\text{SnX}_5)_2$.

II. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соединения ферроцена с элементами IVB группы — твердые или жидкие вещества, цвет которых изменяется от желтого до темно-красного и коричневого. Как правило, они устойчивы на воздухе при освещении и при нагревании.

Силилферроцены довольно устойчивы под действием электрического удара в масс-спектрометре: при температуре до 350 °C и потенциале ионизации 8 эВ моно- и дисилилферроцены, имеющие в качестве заместителей у атома кремния метильные, фенильные, винильные и этоксигруппы, образуют молекулярные ионы и претерпевают очень слабую фрагментацию [108].

Для ферроценофанов с одночленным кремниевым мостиком в УФ-спектре отмечен сильный bathochromный сдвиг полосы поглощения 440 нм (в ферроцене) до 483 нм, что свидетельствует о значительном отклонении циклопентадиенильных колец от копланарности [28].



По данным рентгеноструктурного анализа в молекуле (1,1'-ферроцендилл)-дифенилсилана вследствие нарушения параллельности пятичленных циклов (двугранный угол составляет 19,2°) происходит искажение валентных углов при мостиковом атоме кремния и экзациклические связи Si—C оказываются выведенными из плоскостей соответствующих циклопентадиенильных колец на угол 40° [28a].

В 1,1'-*бис*-(пентаметилдисиланил)ферроцене, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)_2$, вследствие сильного взаимного влияния заместителей циклопентадиенильные кольца отклонены от полностью заслоненной конформации на 6° [109].

По данным рентгеноструктурного анализа для диферроценилдихлоростаннана связь Sn—C отклонена от плоскости циклопентадиенильного кольца на 6,8° в сторону атома железа, что может быть вызвано прямым взаимодействием Sn...Fe, хотя не исключено, что это отклонение обусловлено особенностями упаковки молекул в кристалле [110].

Хронопотенциометрическое измерение четвертьволнового потенциала окисления моно- и *бис*-триметилсилилферроценов показало, что эти соединения подвергаются окислению труднее, чем это предсказывается на основании уравнения Тафта [111]. Увеличение устойчивости к окислению связывают с возможностью взаимодействия *d*-орбиталей атома кремния с h_{ag} -орбиталями ферроценового ядра или с π -орбиталями циклопентадиенильных колец, что уменьшает электронную плотность на железе и увеличивает устойчивость молекулы в целом.

Изучение ПМР-спектров триметилсилилферроцена и его 2-дейтероаналога позволило провести однозначное отнесение сигналов 2,5- (δ 4,07 м. д.) и 3,4-протонов (δ 4,3 м. д.), дезкранирование протонов в положении 3 и 4 также объясняют влиянием *d*-орбиталей атома кремния, оттягивающих электроны с π -орбиталей циклопентадиенильных колец [112].

Из сравнения формальных окислительно-восстановительных потенциалов пара- и мета-замещенных фенилдиметилферроценсиланов, $\text{FcSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$, и фенилферроценилметанов, $\text{FcCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$, следует, что в отсутствие сильных резонансных взаимодействий передача индуктивного эффекта через атомы углерода и кремния в состоянии sp^3 -гибридизации одинакова [113].

Определение основности ферроценилтриметилсилилкетона и сравнение полученной величины pK_a с основностью ацетилферроцена показали, что ферроценильная группа влияет на основность кетона в гораздо большей степени, чем триметилсилильная [75]. В то же время влияние триметилсилильной группы на положение частоты валентных колебаний карбонильной группы ν_{CO} значительно превышает влияние ферроцена.

Разработан быстрый метод количественного определения железа в силилферроценах, основанный на разложении соединений смесью хлористоводородной кислоты и персульфата аммония [114].

Изучение электрических свойств силоксанилферроценов показало, что эти соединения являются хорошими диэлектриками [8, 16].

Реакционная способность ферроценовых производных элементов IVB группы изучена мало, за исключением кремнийферроценов. Несколько работ посвящено превращениям ферроценовых соединений олова.

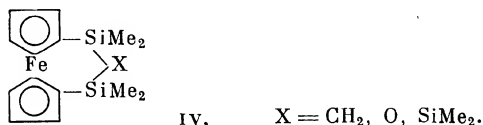
Связь кремния с ферроценильной группой довольно прочна. Осуществлены многочисленные превращения с сохранением связи циклопентадиенильного кольца с кремнием. В большинстве своем это реакции, типичные для кремнийорганических соединений. В данном обзоре они объединены по группам. В частности, выделены превращения кремнийферроценов, не затрагивающие связей у кремния, и реакции, при которых происходит разрыв связи $\text{Si}-\text{Y}$, где $\text{Y}=\text{NR}_2$, OR , OSiR_3 , Me или другие группы. Отдельно рассмотрены ферроценилметилные соединения кремния и германия, реакции поликонденсации и полиприсоединения и некоторые другие. Обсуждена также стереохимия замещения у атома кремния в ферроценилсиланах и проблема катиона силикония.

А. ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

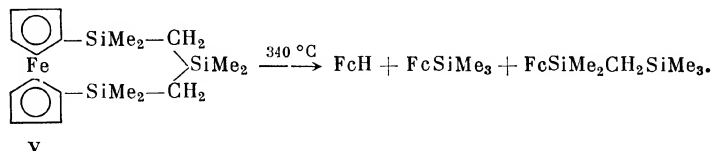
Триорганосилилферроцены, как правило, термически устойчивы до 370°C и выше [14], тетраферроценилсилан не разлагается при нагревании до 475°C [27]. Устойчивость тетраферроценильных производных олова, германия и свинца несколько ниже. Жидкие силоксанилферроцены при атмосферном давлении кипят при температурах выше 450°C , при этом наблюдается их медленное разложение [8, 16, 115]. Термическая устойчивость силоксанилферроценов выше устойчивости силилферроценов. 1,1'-бис-(5-фенилгексаметилтрисилоксанил)ферроцен устойчив до 463°C ; при 366°C в атмосфере азота потеря в весе через 10 час. составляет 0,4%, при 425°C в этих же условиях — 5,9%. На воздухе термическое разложение бис-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)силоксана начинается при $480-500^\circ\text{C}$, а бис-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)бензол устойчив при длительном нагревании на воздухе при 450°C [116].

При термическом разложении тригексилсиллферроцена на воздухе при 250°C с выходом 16% образуется ферроцен [55].

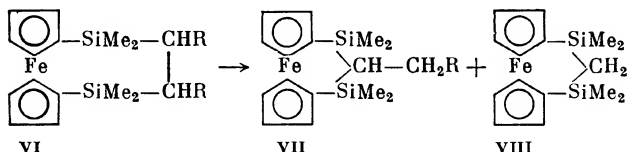
Некоторые мостиковые силилферроцены при нагревании подвергаются реакциям разложения и перегруппировкам [18, 117]. Если соединения с трехчленным мостиком (типа IV) устойчивы в атмосфере азота при 340°C в течение 80 час.,



то силилферроцен с пятичленным мостиком V в этих же условиях уже через 25 час. образует смесь ферроцена, триметилсиллферроцена и (триметилсиллметил)диметилсиллферроцена:



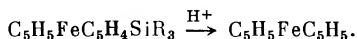
1,1'-бис-(Органосилил)- и -(органогермил)ферроцены подвергаются при нагревании до 300°C внутримолекулярной перегруппировке с образованием равновесной смеси с 1,3-изомерами. Соединения с четырехчленным мостиком (типа VI) претерпевают другую перегруппировку — образуют соединения с трехчленным мостиком VII. При $\text{R}=\text{H}$ соединение VI дает ферроценофан VII с выходом $>80\%$. При $\text{R}=\text{Me}$ образуется смесь продуктов (до 60%), в основном состоящая из VII и VIII.



Термогравиметрическое исследование поликонденсационных оксисилановых полимеров на основе силандиолов и *бис*-(диметиламино)силанов показало, что ферроценосодержащие полимеры имеют по сравнению с аналогичными полимерами бензольного ряда более высокие температуры стеклования и несколько пониженную термическую стабильность [118].

Б. РЕАКЦИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО КОЛЬЦА С КРЕМНИЕМ

В кислой среде в триалкилсилилферроценах происходит разрыв связи кремний—циклопентадиенильное кольцо [119]:

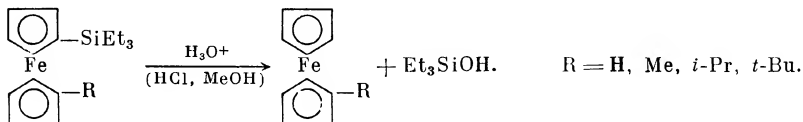


Побочные процессы при этом незначительны, выходы ферроцена почти количественные (96%), окисления ферроцена в условиях инертной атмосферы удается избежать.

Протодесилилирование было использовано для определения относительной реакционной способности ферроцена и его производных в реакциях электрофильного замещения. Изучение скорости десилилирования триметилсилилферроцена, -осмоцена и -рутеноцена в метиловом спирте под действием соляной кислоты показало, что реакционная способность в реакциях электрофильного замещения понижается с уменьшением порядкового номера центрального атома [119]: рутеноцен > осмоцен > ферроцен.

Ферроценовые производные гораздо более реакционноспособны, чем аналогичные соединения бензольного ряда: скорость протодесилилирования триметилсилилферроцена при действии HCl в водном метаноле превышает скорость для триметилсилилбензола в $1,7 \cdot 10^5$ раз и для *n*-метоксифенилтриметилсилана — в $9,5 \cdot 10^2$ раз [120].

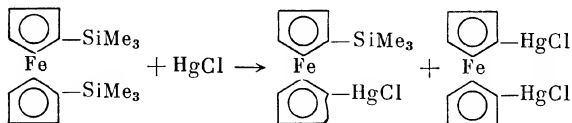
Реакционная способность 1-алкил-1'-триэтилсилилферроценов в реакции протодесилилирования понижается в ряду $\text{Me} > i\text{-Pr} > \text{H} > t\text{-Bu}$ [78].



Если изменение реакционной способности в трех первых примерах можно объяснить с точки зрения межкольцевого влияния, то в случае *tert*-бутильного заместителя наблюдаемый порядок обусловлен главным образом стерическими факторами.

Значения логарифмов констант псевдопервого порядка реакции протодесилилирования находятся в линейной зависимости от концентрации соляной кислоты. Поскольку протодесилилирование протекает уже при умеренных концентрациях кислоты (0,05—0,5 *M*), концентрация протонированной формы ферроцена в этих условиях незначительна [120]. Изменения скорости реакции с изменением концентрации кислоты сравнимы для производных ферроцена и бензола [121]. Предполагают [121], что механизм реакции должен быть примерно одинаков в обеих сериях и атом железа не участвует в реакции электрофильного замещения кремния, а первоначальная атака реагента направлена непосредственно на кольцо.

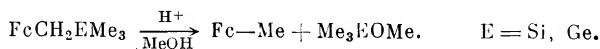
При действии сулемы на 1,1'-бис-(триметилсилил)ферроцен происходит образование смеси продуктов расщепления как по одной, так и по обоим связям кремний—циклопентадиен [33]:



О расщеплении связи кремний—циклопентадиенильное кольцо в мостиковых дисилоксанах и в некоторых дисилилферроценах см. в разделе II. Г.

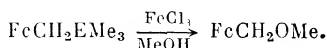
В. ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Кремний- и германийсодержащие производные ферроценилметила под действием кислых катализаторов претерпевают протодесилилирование [69]. Процесс протекает в метаноле и приводит к метилферроцену. Катализаторами являются протонные кислоты и кислоты Льюиса.



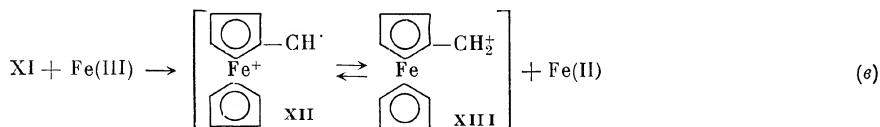
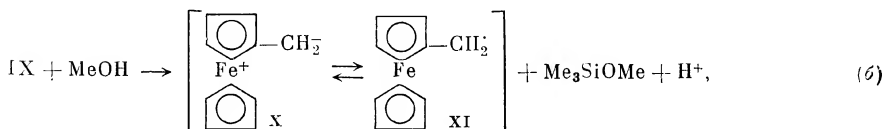
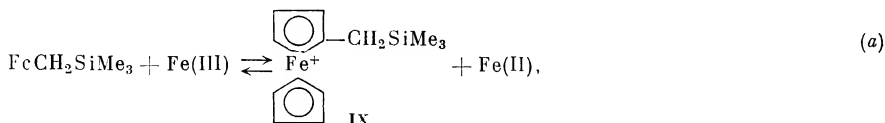
Предполагают [69], что первой стадией процесса является атака катализатора по атому железа, приводящая к ферроцениевой форме (протонирование в случае катализа протонными кислотами). Образование на железе положительного заряда облегчает нуклеофильный разрыв связи элемент—углерод.

Сольволиз ферроценилметильных производных в метаноле очень легко протекает также в присутствии окислителей [FeCl_3 , J_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]; продуктом реакции в этом случае является метиловый эфир ферроценилкарбинола [69, 122]:



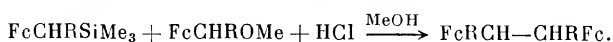
Реакция осуществляется через промежуточное образование катиона ферроцения, для полного ее завершения при отсутствии кислорода требуется два эквивалента хлорного железа [122].

Относительные скорости сольволиза не коррелируются с окислительными потенциалами и электроноакцепторными свойствами заместителей, поэтому для объяснения механизма реакции была предложена следующая схема [на примере (ферроценилметил)триметилсилана]:

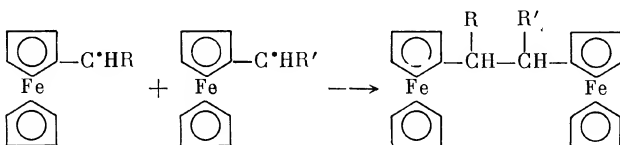
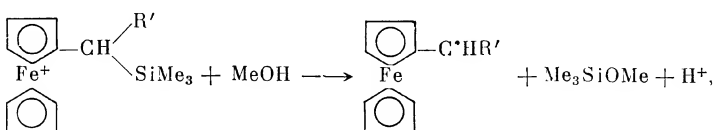
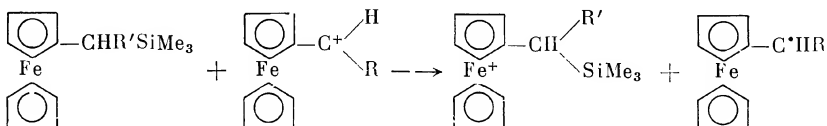
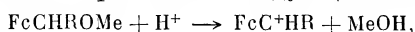


Стадия (а) включает обратимое окисление ферроцена с образованием ферроцений-катиона IX, который далее подвергается метанолизу на стадии (б) по высокополяризованной связи Si—CH₂; эта стадия является, вероятно, лимитирующей скоростью. Образующийся при этом интермедиат X в результате внутримолекулярного переноса электрона трансформируется в радикал XI, который в условиях реакции быстро окисляется второй молекулой хлористого железа до катион-радикала XII. Возможность существования равновесия катион-радикала XII с ферроценилметильным катионом XIII [123] и превращение катиона XIII в метиловый эфир карбинола (стадия г) [68] — хорошо известные в химии ферроцена факты.

Образование радикала XI должно было бы приводить к продукту сдвигания — 1,2-диферроценилэтано, однако в реакционной массе не были обнаружены даже его следы. Это может быть объяснено одновременным существованием противоиона, например Fe₂Cl₆[−], который способствует очень быстрому окислению радикала XI на стадии (е). Если для окисления исходного соединения вместо хлорного железа выбрать другой реагент, например карбениевый ион, то можно ожидать образования в этом случае продукта сдвигания. Действительно, при действии хлористого водорода на эквимольную смесь [α-(триметилсилил)бензил]ферроцена и *n*-ферроценилбензилметиловый эфир, который в кислой среде дает ферроценилбензилкарбениевый ион, получают с количественным выходом соответствующий продукт сдвигания 1,2-диферроценил-1,2-дифенилэтан [70].



Если в реакцию брать в эквимольном соотношении [α-(триметилсилил)бензил]ферроцен и [*n*-метил-α-(триметилсилил)бензил]ферроцен, то получится смесь трех возможных продуктов — 1,2-диферроценил-1,2-дифенилэтана, 1,2-диферроценил-1,2-(*n*-толил)этана и 1,2-диферроценил-1-фенил-2-(*n*-толил)этана со статистически ожидаемыми выходами 23, 22 и 55% соответственно. Предложена следующая схема реакции [70]:



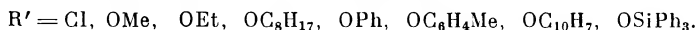
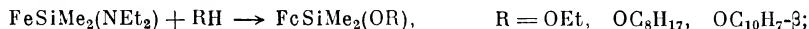
Скорость реакции окислительного сольволиза для производных германия значительно выше, чем для производных кремния. Это является неожиданным для обычной, инициируемой основаниями атаки по атому германия или кремния.

Аналогично протекает сольволиз 1-эзо-триметилсилил-2,3-ферроценоиндена под действием безводного FeCl₃ в метаноле с образованием 1-эзо-метокси-2,3-ферроценоиндена [67]; при этом сохраняется конфигурация у атома углерода.

Г. ЗАМЕЩЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП У АТОМА КРЕМНИЯ

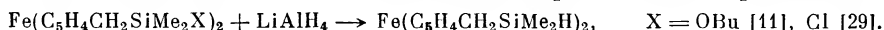
Здесь описаны реакции, при которых происходит разрыв связи Si—Y, где Y=NR₂, Cl, OR, OSiR₃. Сюда же включены немногочисленные примеры разрыва связи Si—CH₃. Все эти превращения типичны для органических соединений кремния, за исключением образования ферроценофанов с силоксановым мостиком.

Легко протекает нуклеофильный обмен аминогруппы у атома кремния. Таким способом были получены различные алкокси-, ароксид- и хлорсил-ферроцены [124, 125]:

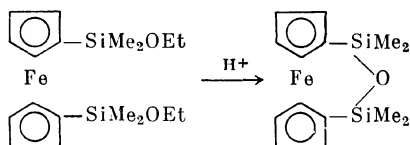


Выходы колеблются от 75% до количественных. Легкость обмена уменьшается в ряду Cl < OAr < OAlk < OSiPh₃, а также при замене метильных групп у кремния на этильные. Обмен на трифенилсилоксигруппу происходит только в полярных растворителях, в остальных случаях реакция протекает в неполярных растворителях.

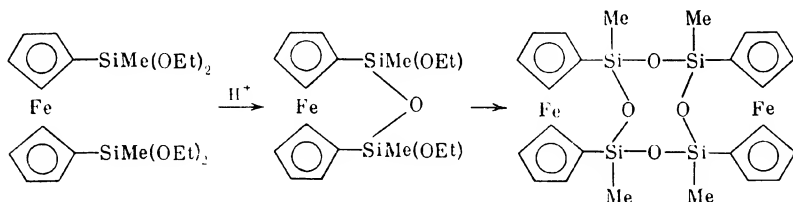
При действии алюмогидрида лития на алкоксисил- и хлорсил-ферроцены идет восстановление с количественным образованием гидридсиланов:



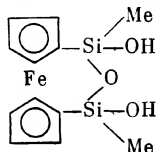
Под действием кислот алкоксисил-ферроцены гидролизуются до соответствующих ферроценосилоксанов, причем в случае гетероаннулярных дизамещенных производных получают ферроценофаны с силоксановым мостиком [8, 13].



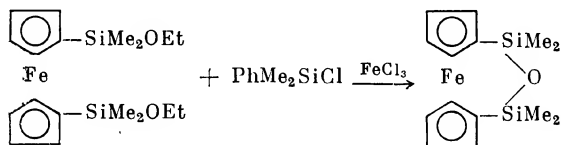
Реакция идет при комнатной температуре в водном диоксана в присутствии каталитических количеств кислоты. При наличии двух алкоксигрупп у атома кремния реакция может протекать дальше. В водно-спиртовом растворе диоксана при повышении температуры до 80 °C образуется циклотетрасилоксан (смесь нескольких стереоизомеров) [13].



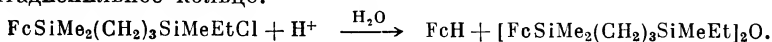
В отсутствие диоксана гидролиз 1,1'-бис-(диэтоксиметилсиль)-ферроцена в водно-спиртовом растворе кислоты уже при 25 °C приводит к циклотетрасилоксану, который в этом случае образуется в виде только одного изомера; вторым продуктом реакции является мостиковый силандиол:



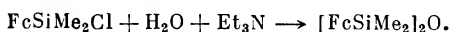
Разрыв связи Si—OR под действием хлорсиланов также приводит к мо-
стиковым силоксанам; реакция протекает при 200 °C в присутствии катали-
тических количеств хлорного железа [13]:



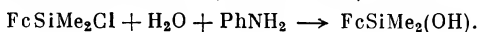
При гидролизе монозамещенных ферроценилхлорсиланов разбавленной
соляной кислотой легко получаются дисилоксаны [40]; одновременно вы-
деляется до 10% ферроцена вследствие протолитического разрыва связи кремний—цикло-
пентадиенильное кольцо.



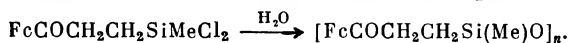
Диметилхлорсилилферроцен при гидролизе в присутствии триэтиламина
также дает дисилоксан [29]:



Более мягкий гидролиз в присутствии анилина позволяет получить диметил-
ферроценилсиланол (выход 64%) [29]:

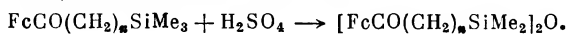


Гидролиз производных ферроцена, содержащих в боковой цепи дихлор-
силильную группу, приводит к твердым полисилоксанам, содержащим в цепи
мономерные единицы с ферроценовыми группами [95, 96]:



Согидролиз γ -метилдихлорсилилпропионилферроцена с диметилдихлорси-
ланом позволяет получать сополимеры, содержащие одновременно группы
—SiMe₂O— и —(FcCOCH₂CH₂)Si(Me)O— (выход 27%) [92, 95].

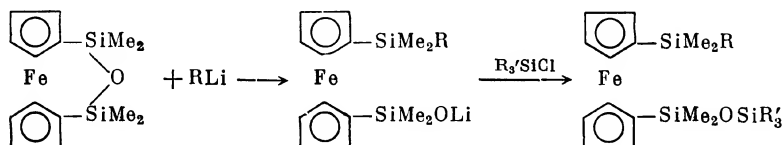
Концентрированная серная кислота реагирует с ω -ферроценоилалкилтри-
метилсиланами с отщеплением метана и образованием с высокими выходами
(до 76%) дисилоксанов [92, 95]:



1,1'-Дисилилзамещенные ферроцены реагируют аналогичным
образом, но продуктами реакции являются линейные полиферро-
циенилсилоксаны —[—SiMe₂(CH₂)₂COC₅H₄FeC₅H₄CO(CH₂)₂SiMe₂O—]_n— и
—[—SiMe₂(CH₂)₄C₅H₄FeC₅H₄(CH₂)₄—SiMe₂O—]_n—, образующиеся с коли-
чественными выходами [93, 126].

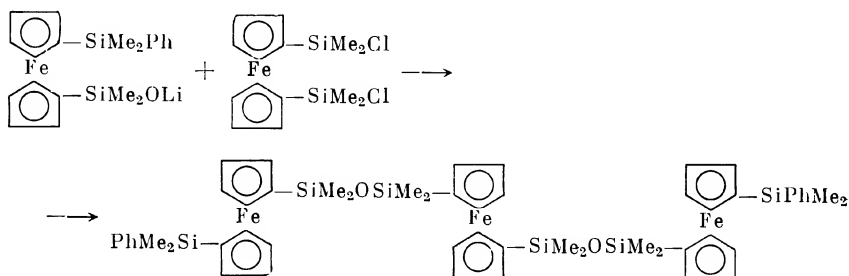
Взаимодействие бис-(γ -триметилсилилпропил)ферроцена с концентри-
рованной серной кислотой в присутствии диметилдихлорсилана приводит
к сополимерам, содержащим структурные единицы —SiMe₂(CH₂)₃C₅H₄FeC₅H₄—
—(CH₂)₃SiMe₂O— и —Me₂SiO— в соотношении 0,001 моля производного фер-
роцена на моль галогенсилана [93].

Силоксановый мостик в 1,3-(1,1'-ферроценилен)тетраметилдисилоксане
раскрывается под действием литийорганических реагентов (фениллития,
метиллития, 1-пиперидиллития) или амида натрия в жидком аммиаке;
взаимодействие образующихся при этом соединений с хлорсиланами позво-
ляет получать несимметричные дизамещенные силоксанилферроцены [9].

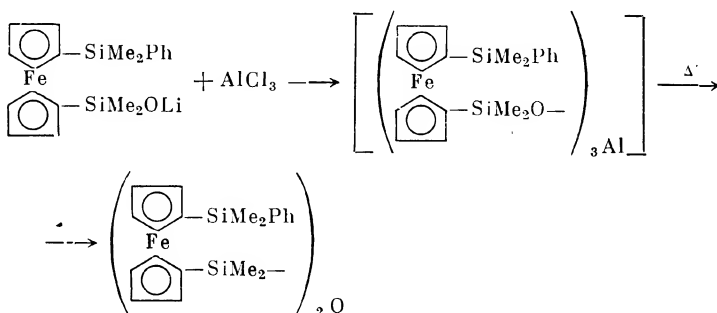


Фениллитий и метиллитий одинаково легко раскрывают силоксановый мостик в производных ферроцена, хотя в реакции с гексафенилдисилоксаном метиллитий инертен. Металлирование в циклопентадиенильное кольцо ферроцена при этом не наблюдается.

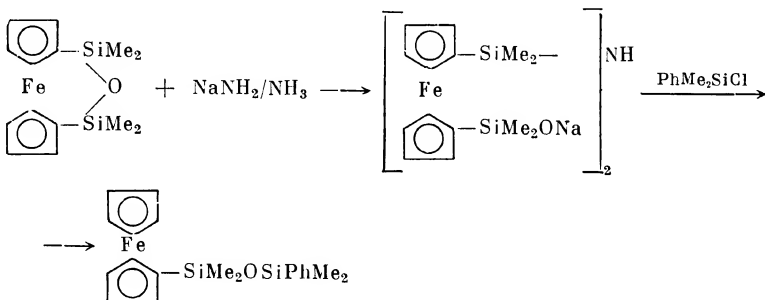
Если использовать в реакции ди-, три- и тетрахлорсиланы, то получают ди-, три- и тетраферроценильные производные; 1,1'-бис-(диметилхлорсил)ферроцен образует при этом трехъядерный силоксан:



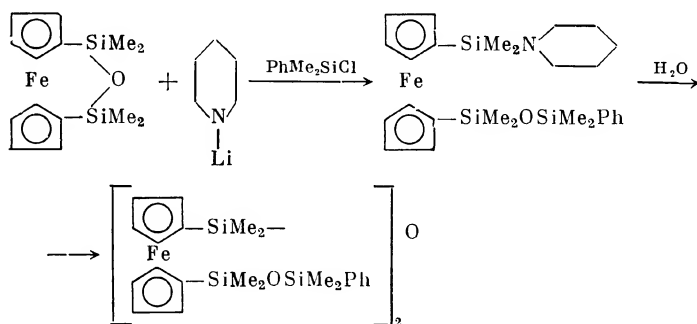
Взаимодействие литиевого производного и хлористого алюминия, вероятно, приводит к трехъядерному алюминату, который при перегонке в вакууме при 270 °C превращается в дисилоксан:



В то же время при гидролизе литиевого производного водным раствором хлористого аммония получают не дисилоксан, а диметилфенилферроценилсилан, т. е. происходит расщепление связи кремния с циклопентадиенильным кольцом. Вероятно, стадии расщепления предшествует промежуточное образование неустойчивого силанола $\text{Me}_2\text{PhSiC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$. Взаимодействие диметилфенилхлорсилана с силаном, полученным действием амида натрия на мостиковый дисилоксан, также приводит к монопроизводному [9]:



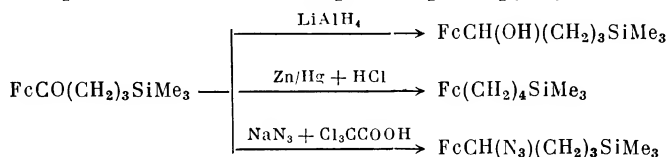
Гидролиз пиперидильного производного водным диоксаном легко протекает без разрыва Si—C-связей с отщеплением пиперидильной группы [9]:



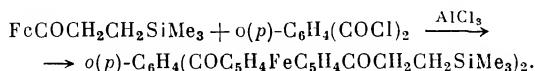
Д. ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙФЕРРОЦЕНОВ, НЕ ЗАТРАГИВАЮЩИЕ СВЯЗЕЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

Здесь описаны реакции кремнийферроценов, в результате которых происходят изменения в связанных с кремнием группах, но связи с кремнием не затрагиваются.

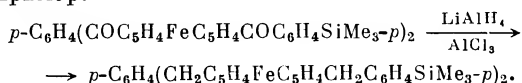
Так, кремнийсодержащие ферроценоилкетоны восстанавливаются по СО-группе алюмогидридом лития и амальгамированным цинком, образуют азиды при действии азиды натрия и трихлоруксусной кислоты [91, 94]:



Кремнийсодержащие ферроценоилкетоны легко ацилируются хлорангидридами кислот в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса; замещение происходит в свободном цикlopentаденильном кольце [96, 127]:



Аналогично протекает ацилирование *n*-триметилсилилбензоилферроцена дихлорангидридами терефталевой и адипиновой кислот [96, 127]. Кетонные группы в полученных соединениях восстанавливаются до метиленовых под действием алюмогидрида лития в присутствии хлористого алюминия [127], например:

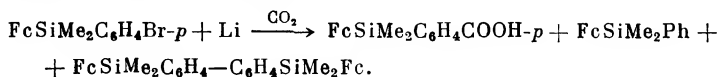


Реакционная способность галогена в *m*- и *n*-бромфенилдиметилсилилферроцене значительно отличается от реакционной способности бромферроцена и близка к *m*- и *n*-бромбензилферроцену [128]. В условиях взаимодействия бромферроцена с цианистой медью оба соединения инертны, но в более жестких условиях (нагревание в течение 10 час. при 185—190 °C) легко образуют с высокими выходами (70%) нитрилы, которые были превращены в соответствующие амиды, кислоты и их метиловые эфиры.

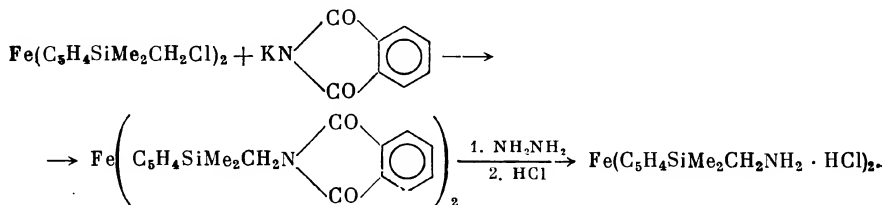


В отличие от бромферроцена *n*-бромфенилдиметилсилилферроцен реагирует с литием в эфире; реакция идет в трех направлениях: с образованием продукта металлизации, выделенного после карбоксилирования в виде *n*-диметилферроценилбензойной кислоты, продукта дегалогенирования диме-

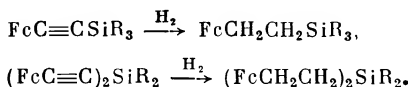
тилфенилсилилферроцена и продукта сдвайвания радикалов *n,n*-бис-(диметилферроценилсилил)дифенила.



Атом хлора в 1,1'-бис-(хлорметилдиметилсилил)ферроцене при взаимодействии с фталимидом калия дает соответствующий фталимид, который в присутствии гидразингидрата в метиловом спирте превращается в диамин, выделенный в виде хлоргидрата [17]:



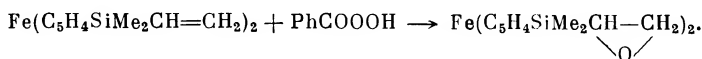
Тройная связь в кремнийсодержащих этинилферроценах, $\text{FcC}\equiv\text{CSiR}_3$ и $(\text{FcC}\equiv\text{C})_2\text{SiR}_2$, инертна в условиях гидрирования над Pd/CaCO₃ при R=Ph, и гидрирование протекает только в присутствии никеля Ренея. В случае метильного производного (R=Me) присоединение водорода происходит очень быстро над палладиевым катализатором [73].



В аналогичных германийсодержащих этинилферроценах тройная связь более инертна [72]: присоединение водорода протекает только в присутствии никеля Ренея, а фенильное производное $(\text{FcC}\equiv\text{C})_2\text{GePh}_2$ не гидрируется совсем. При гидрировании наряду с продуктами полного гидрирования наблюдается расщепление $\equiv\text{C}-\text{Ge}$ -связи и образование этинилферроцена.

Аналогичные свойства проявляет двойная связь в кремнийзамещенных винилферроценах: гидрирование $\text{FcCH}=\text{CHSiEt}_3$ и $\text{FcC}(\text{SiEt}_3)=\text{CH}_2$ легко протекает при использовании в качестве катализатора Pd/CaCO₃, а гидрирование $\text{FcCH}=\text{CHSiPh}_3$ можно осуществить только над никелем Ренея [86].

В результате взаимодействия надбензойной кислоты с 1,1'-бис-(винилдиметилсилил)ферроценом получают устойчивый к нагреванию диэпоксид (выход 70%) [129]:



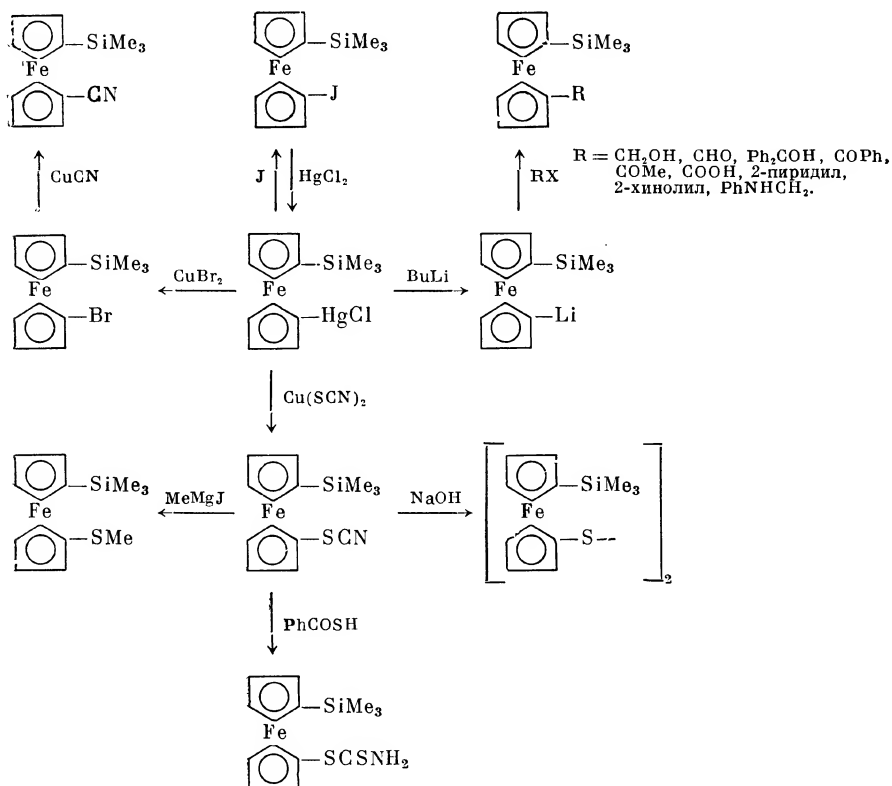
Гомоаннулярные замещенные триметилсилилферроцены синтезированы на основе иодметилатов 1,2-триметилсилилзамещенных аминотилферроценов [62, 65, 66] (см. табл. 4 и 6 в гл. 12).

Аналогичные превращения осуществлены и для 1-(2-триметилсилил)-ферроценилметил-2-метилпиперидина [60]. Поскольку полученные соединения хиральны, они были разделены на стереоизомеры и выделены оптически чистыми. Синтез исходных соединений осуществлялся литированием аминов с последующим введением триметилсилильной группы (см. табл. 2). На примере данных соединений было показано, что введение лития в 1-ферроценилметил-2-метилпиперидин менее селективно, чем введение в диметил-аминотилферроцен [66].

При действии бутиллития на 1-эзо-(триметилсилил)-2,3-ферроценоинден в смеси тетрагидрофуран—гексан с последующим гидролизом или алкоголизом в *трет*-бутиловом спирте исходное соединение превращается в *эндо*-

изомер, так как реакции 1-триметилсилил-2,3-ферроценоинденильного аниона стереоспецифичны и атака нуклеофила направляется исключительно в *экзо*-положение [67].

Осуществлена замена ртути на различные группы в $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl}$ (см. табл. 6 в гл. 14) и последующие превращения заместителей [33, 130]:

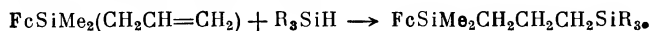


При окислении кремнийферроценов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiPh}_3)_2$ и 1,3-(1,1'-ферроцен-илин)тетрафенилдисилоксана хлором в момент выделения (облучение растворов соединений в бензоле в присутствии гексахлорциклопентадиена) наблюдается образование соответствующих солей ферроценя; разрыв связей кремний—циклопентадиен и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ при этом не происходит [131].

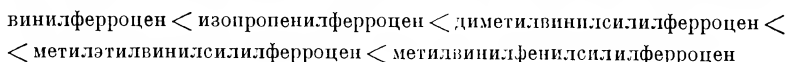
Е. КРЕМНИЙФЕРРОЦЕНЫ В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Как указано выше (см. раздел 1), гидросилилирование ненасыщенных производных ферроцена является одним из методов синтеза кремнийсодержащих ферроценов. Значительно чаще в реакции гидросилилирования используются сами кремнийферроцены. Они могут выступать как в качестве кремнийгидридной компоненты, так и в роли непредельной компоненты, содержащей ненасыщенную группу у атома кремния.

Впервые гидросилилирование непредельных кремнийорганических соединений ферроценового ряда в присутствии катализатора Спайера было осуществлено А. Д. Петровым с сотр. [40] на примере диметилаллилсилилферроцена и ряда гидридсиланов:

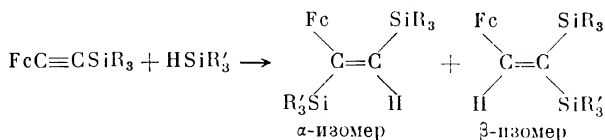


Реакция протекает экзотермически и для окончания требует небольшого нагревания. Присоединение происходит по правилу Фармера. Позже эта реакция была распространена на моно- и дивинилсилилферроцены, $\text{FcSiMeR}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ [12, 39] и $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMeR}(\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ ($\text{R}=\text{Me, Et, Ph}$) [132]. В качестве гидридсиланов были использованы HSiMeR_2 ($\text{R}=\text{Me, Ph}$), HSiMe_2Ph и HSiEt_3 . Выходы аддуктов составляют 70—95%. В условиях конкурирующего гидросилилирования с участием HSiMePh_2 исследована относительная реакционная способность ряда винильных производных ферроцена и найден следующий ряд возрастания реакционной способности [132]:



При переходе от винилферроценов к винилсилилферроценам реакционная способность возрастает, что может быть связано с увеличением электронной плотности на двойной связи вследствие возрастания электронодонорного эффекта ферроцена за счет возможного взаимодействия заполненных уровней атома железа с вакантными d -орбиталями кремния. Дальнейшее увеличение реакционной способности $\text{C}=\text{C}$ -связи при введении в силильную группу фенильного заместителя, по-видимому, обусловлено уменьшением эффекта $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения двойной связи и атома кремния вследствие конкурирующего $p_\pi-d_\pi$ -связывания фенильного радикала с атомом кремния, что в итоге приводит к дополнительному возрастанию электронной плотности на двойной связи.

Гидросилилирование кремнийпроизводных ферроценилацетилена гидридсиланами протекает в более жестких условиях (при нагревании до 90—95 °C в течение 8—40 час.), чем незамещенного ферроценилацетилена [86]:

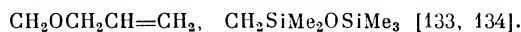
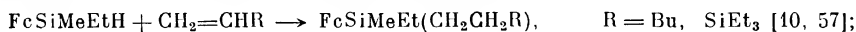


Соотношение α - и β -изомеров определяется природой заместителей как в непредельной компоненте, так и в гидридсилане. Гидросилилирование $\text{FcC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R}=\text{Me}$ и Et) триэтилсиланом приводит преимущественно к α -изомеру, а $\text{FcC}\equiv\text{CSiPh}_3$ — к β -изомеру. При этом наряду с образованием продуктов присоединения протекает расщепление связи $\equiv\text{C}-\text{SiR}_3$ (R — алифатический радикал) и получается $\text{FcC}(\text{CH}_2)\text{SiEt}_3$. Соотношение изомеров при присоединении трифенилсилана противоположное: $\text{FcC}\equiv\text{CSiPh}_3$ дает преимущественно α -изомер, а $\text{FcC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R}=\text{Me}$ и Et) — β -изомеры. Диферроценилэтильные производные кремния $(\text{FcC}\equiv\text{C})_2\text{SiR}_2$ ($\text{R}=\text{Me, Et, Ph}$) гидросилилируются с образованием смеси α, α - и α, β -изомеров, трифенилсилан дает также и β, β -изомер [132a].

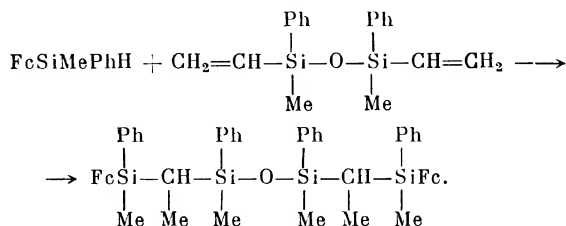
Закономерность присоединения гидридсиланов к германийсодержащим ферроценилацетиленам, $\text{FcC}\equiv\text{CGeR}_3$ ($\text{R}=\text{Et, Ph}$) и $(\text{FcC}\equiv\text{C})_2\text{GeR}_2$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$), та же, что и в случае кремнийсодержащих аналогов, однако реакция протекает гораздо медленнее, а количество побочных продуктов выше [132б]. При этом наряду с присоединением по тройной связи и расщеплением $\equiv\text{C}-\text{Ge}$ связи наблюдается реакция переметаллирования — германийорганический радикал замещается кремнийорганическим.

Ферроценилсиланы присоединяются к непредельным соединениям в присутствии катализатора Спайера в более жестких условиях. Для получения высоких выходов требуется продолжительное нагревание, причем если взаимодействие метилэтилферроценилсилана с гексеном-1 осуществляется при 70 °C, то винилсиланы реагируют с ферроценилгидридсиланами при температуре 150—200 °C. Реакция описана для моно- и 1,1'-бис-(гидридсилил)ферроценов. В качестве непредельной компоненты могут быть использованы оле-

фины с различными функциональными группами и винилсилоксаны. Присоединение идет также по правилу Фармера.

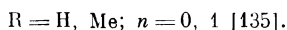
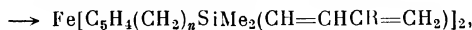
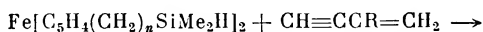
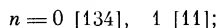
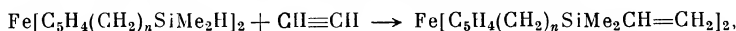


С дивинилдиметилдифенилсилоксаном реакция протекает по двум винильным группам [57, 116]:



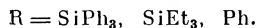
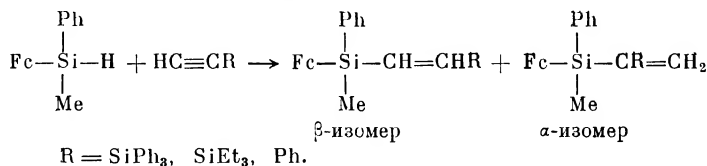
В отличие от остальных винилсиланов в этом случае присоединение по правилу Фармера практически не наблюдается (в ИК-спектре продукта реакции имеется полоса 1375 см^{-1} , соответствующая поглощению SiCHMeSi-группы). Ди(винилметилфенилсилил)бензол взаимодействует с ферроценилсиланом, давая *бис*-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)бензол [116].

В качестве неопределенной компоненты в реакциях с ферроценилгидридсиланами использованы ацетилен и его гомологи. Синтез осуществляется при комнатной температуре или при нагревании в автоклаве. Силильная группа может быть непосредственно связана с цикlopентадиенильным кольцом или отделена от него метиленовым мостиком:



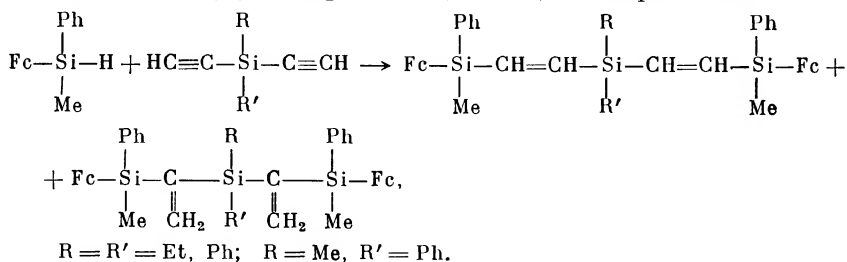
Одновременно образуется некоторое количество продуктов полимерного характера, поскольку в связи с накоплением в реакционной массе винил-силилферроцена увеличивается содержание винильной компоненты, способной к реакции гидросилилирования с исходным ферроценилгидридсиланом. Полиприсоединение является основным направлением реакции при повышении температуры (см. раздел II. Ж настоящей главы).

Взаимодействие метилфенилферроценилсилана с замещенными ацетиленами в присутствии катализатора Спайера протекает экзотермически и оканчивается за 0,5—2 часа [86a].

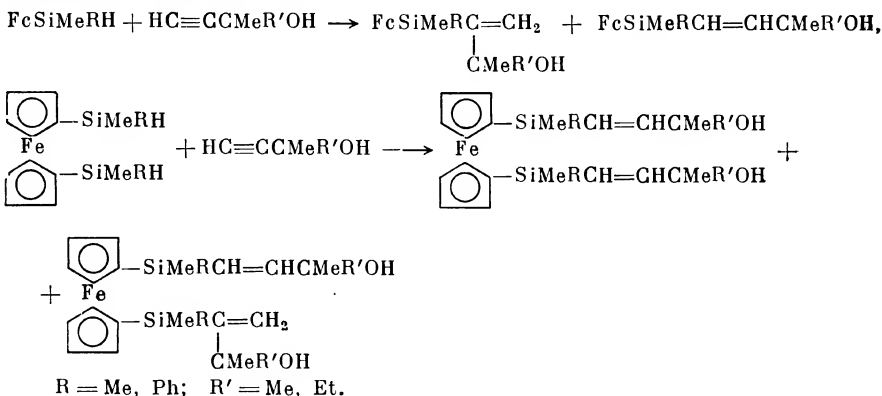


Реакция регио- и стереоспецифична: во всех случаях в основном образуется β -изомер, а α -изомер получается в незначительных количествах. Продукты реакции имеют *транс*-конфигурацию.

Так же легко и стереоспецифично реагируют с FcSiMePhH диацетиленовые производные кремния, однако региоспецифичность реакции значительно ниже, чем для моноацетиленов — образуются как β, β -изомеры (в соответствии с правилом Фармера), так и α, α -изомеры (против правила Фармера). Однако количество β, β -изомеров выше, чем α, α -изомеров [135a].



Присоединение ферроценилгидридсиланов к ацетиленовым спиртам приводит к смеси изомеров [136]:

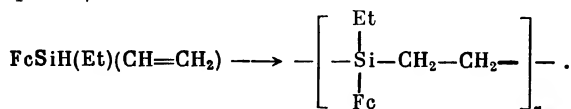


Гидридсиланы с $\text{R} = \text{Me}$ более реакционны, чем соединения с фенильными заместителями.

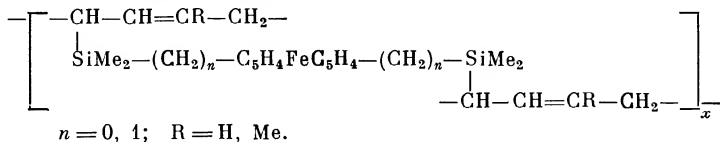
Ж. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

1,1'-бис-Гидридсилильные производные ферроцена, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiR}_2\text{H})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H})_2$, в присутствии катализатора Спайера вступают в реакцию полиприсоединения с другими кремнийорганическими соединениями, содержащими концевые алкенилсилильные группы [например, с 1,3-дивинилтетраметилдисиоксаном, $(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, а также с 1,1'-бис-(алкенилсил)ферроценами, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiR}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$] с образованием термостабильных полимеров с ферроцениленовыми группами в главной цепи [11, 56, 134].

Несимметричные дисилильные производные, содержащие водород и неопределенный радикал у разных атомов кремния, или моносилильные производные, содержащие одновременно связи $\text{Si}-\text{H}$ и винильные группы у атома кремния, способны к образованию высокомолекулярных соединений за счет реакции полиприсоединения при нагревании в присутствии катализатора Pt/C [137]:

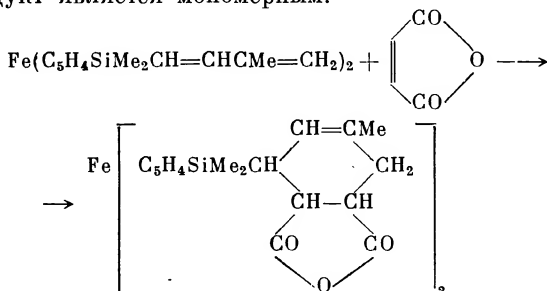


Кремнийферроцены с бутадиенильными или изопренильными группами у атома кремния (продукты гидросилилирования ферроценилгидридсиланами винилацетилен и изопропилацетилен), $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CHCR}=\text{CH}_2]_2$ ($n=0, 1$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$), подвергаются анионной полимеризации под действием литийорганических соединений [135]. При степени превращения 15% образуются растворимые полимеры, а затем происходит сшивка за счет силлферроценовых групп:

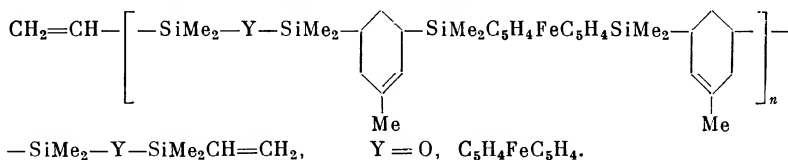


По данным ИК-спектров полимеризация протекает только по типу 1,4-присоединения. Несмотря на наличие двух ненасыщенных групп на одну мономерную единицу, полимеры имеют высокие температуры размягчения и начинают разлагаться только при 200 °C [135].

1,1'-бис-(Диметилизопренилсилл)ферроцен с непредельными соединениями дает аддукты диенового синтеза. В случае малеинового ангидрида аддукт является мономерным:

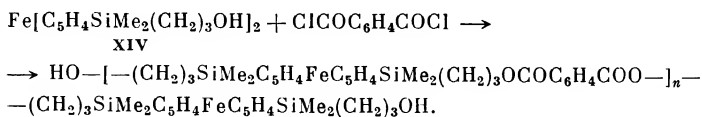


Дифункциональные ненасыщенные соединения, такие, как 1,3-дивинилтетраметилдисилоксан, $(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, и 1,1'-бис-(диметилвинилсилл)ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, образуют полимерные аддукты с ферроцениленовыми и циклогексеновыми группами в основной цепи с выходом 75—80%. Несмотря на наличие двойной связи, которая может легко окислиться, полимер с двумя ферроцениленовыми группами в мономерной единице в присутствии кислорода устойчив при температуре 200 °C в течение 6 час. [135].

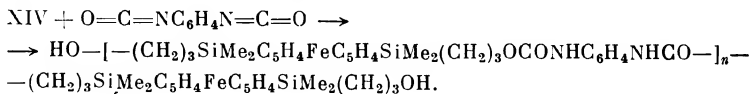


Бифункциональные кремнийорганические производные ферроцена, полученные гидросилилированием олефинов с функциональными группами 1,1'-бис-(диметилсилл)ферроценом, вступают в реакции поликонденсации и полиприсоединения с образованием термостабильных линейных кремнийорганических ферроценосодержащих полимеров различных классов [129, 133].

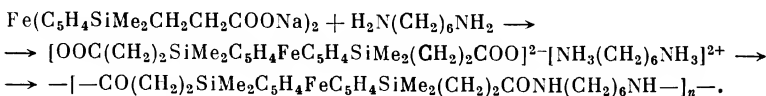
1,1'-бис-(3-Оксипропил)диметилсиллферроцен (XIV) при кипячении в бензоле с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии пиридина дает полиэфир с молекулярным весом 6000; реакцию проводят со стехиометрическими количествами веществ, но после окончания конденсации добавляют еще небольшие количества диола для образования полимера с гидроксильными группами на концах цепи.



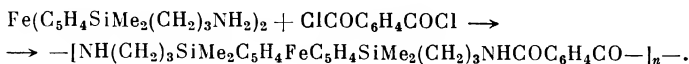
Высокая реакционная способность диола позволяет при кипячении его в бензоле с *n*-фенилендиизоцианатом получить полиуретан [129, 133]:



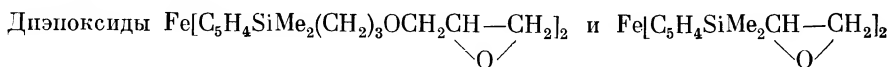
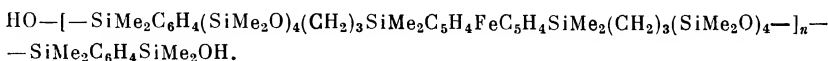
Соль дикарбоновой кислоты $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa})_2$ конденсируется с гексаметилендиамином при 10-часовом нагревании в высоком вакууме при 220 °С с образованием полиамида [129, 133]:



Конденсация ди- γ -силиламина, $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$, с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии стехиометрических количеств NaOH в качестве акцептора HCl в смеси вода—хлористый метилен приводит с количественным выходом к полиамам с фениленовыми группами [129, 133]:



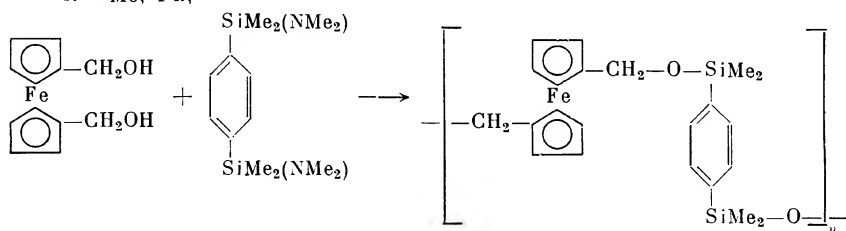
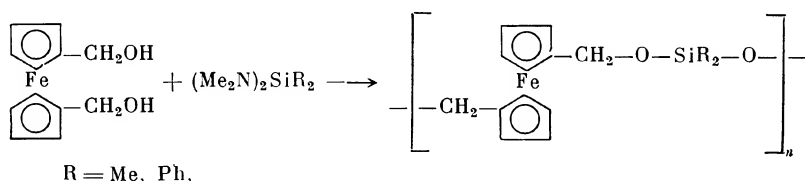
Кислотный гидролиз хлорсилоксана $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3(\text{SiMe}_2\text{O})_3-\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2$ позволяет получить вязкий полимер $-[\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_7(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3-]_n-$ с молекулярным весом 8000, а при взаимодействии со стехиометрическими количествами *n*-ди(оксидиметилсилил)-бензола в присутствии акцептора хлористого водорода (пиридина) образуется вязкий полимер, содержащий одновременно силоксановые, ферроцениленовые и фениленовые группы в основной цепи:



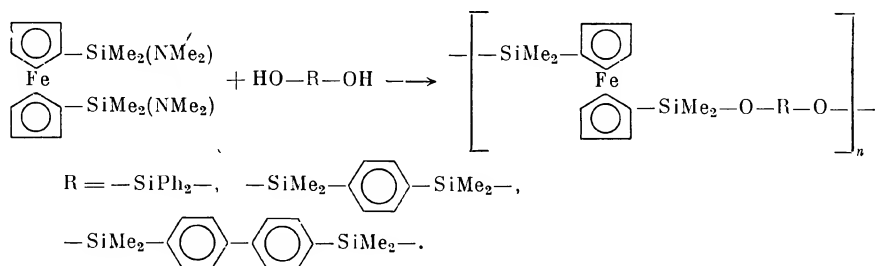
под действием диаминов или кислотных катализаторов, таких, как хлористый алюминий, превращаются в полностью нерастворимые стеклообразные полимеры [129, 133].

На основании реакции поликонденсации диолов с диаминосиланами были получены ферроценсодержащие силоксановые и оксисилановые полимеры; ферроцен может входить в состав как диольной компоненты, так и силиламинной [129, 133].

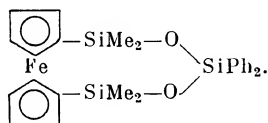
1,1'-Ди(оксиметил)ферроцен обладает высокой реакционной способностью в реакции конденсации с рядом *бис*-(диметиламино)силанов [105]. Реакция начинается в безводном толуоле в инертной атмосфере уже при 0 °С; для завершения процесса через 1—2 часа температуру поднимают до комнатной, а затем до 100 °С в вакууме для полноты удаления диметиламина. Если реакция начинается при комнатной температуре и выше, основным продуктом реакции $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiR}_2$ будет циклический мономер (см. раздел I.Б.д настоящей главы). Поскольку полученные полимеры содержат связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-$, они чувствительны к гидролитическому разложению; при кипячении в водном тетрагидрофуране в течение часа гидролиз протекает полностью [105].



Поликонденсация 1,1'-бис-(диметиламинодиметилсилил)ферроцена с спландиолами приводит к полимерам, содержащим силоксановые группировки [20].



Реакция протекает в расплаве в присутствии избытка спландиола или в растворе толуола в условиях, описанных для конденсации ферроценилкарбинола с силиламинами. В случае диоксидифенилсилана образуется низкомолекулярный полимер, что связано с протеканием конкурирующей реакции внутримолекулярной циклизации, особенно заметной при проведении поликонденсации в растворе толуола; в этом случае выделен циклический продукт

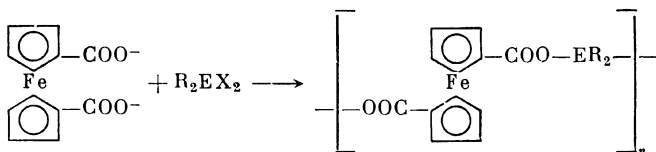


Введение фениленового фрагмента позволяет подавить реакцию циклизации, поэтому для двух других диолов получены более высокомолекулярные продукты [20].

Во всех случаях поликонденсация в расплаве приводит к более высокомолекулярным полимерам и к более узкому молекулярновесовому распределению, чем реакция в растворе.

Гидролитическая устойчивость полученных силоксанов гораздо выше, чем полимеров со связями C—O—Si: в условиях полного гидролиза ферроценилметилоксисилоновых полимеров ферроценилсилоксановые полимеры гидролизуются менее чем на 5% [20].

Олигомерные полиэфиры, содержащие ферроцен и элементы IVB группы, получены межфазной конденсацией динатриевой соли ферроцендикарбоновой кислоты с дигалогенидами элементов IVB группы R_2EX_2 [138, 139]:



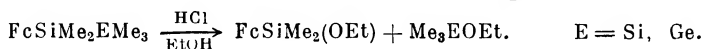
Степень полимеризации n равна 2—5. Выходы олигомеров уменьшаются в ряду $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ (для R_2SnX_2) и в ряду $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$, а также с увеличением объема радикала R .

3. РЕАКЦИИ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ IVB ГРУППЫ

Разрыв связи элемент—элемент в ферроценильных производных, содержащих связи кремний—кремний, кремний—германий и германий—германий, на воздухе протекает гораздо легче, чем разрыв связи германия или кремния с углеродом цикlopентадиенильного кольца. При очень низких концентрациях HCl (менее $0,05 \text{ M}$) заметного образования ферроцена не происходит, а связь элемент—элемент легко разрывается при концентрации кислоты менее $0,015 \text{ M}$ [19, 140, 141].

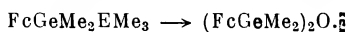
Изучен алкоголиз соединений, содержащих фрагмент $\text{Fc}-\text{E}-\text{E}$, где $\text{E}=\text{Si}$ и/или Ge . Если концентрация HCl менее $0,05 \text{ M}$ при комнатной температуре и менее $0,005 \text{ M}$ при температуре кипения растворителя, то разрывается связь $\text{E}-\text{E}$ и сохраняется связь $\text{Fc}-\text{E}$.

Сольволиз монозамещенных ферроценов типа $\text{FcSiMe}_2\text{EMe}_3$ в этанольном растворе хлористого водорода протекает с образованием этоксипроизводных

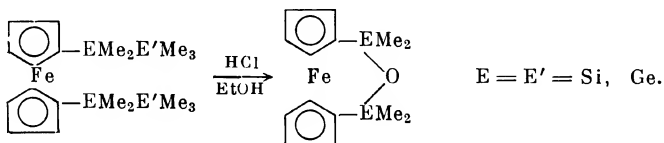


При увеличении времени реакции возможно образование пентаметилдисилоксанилферроцена, $\text{FcSiMe}_2\text{OSiMe}_3$, который является продуктом вторичной конденсации диметилэтоксисиллферроцена с этокситриметилсианом.

При сольволизе гермилзамещенных ферроценов продуктом реакции является 1,3-диферроценилтетраметилдигермоксан:



1,1'-Дизамещенные ферроцены уже в присутствии следов кислоты образуют мостиковые силоксаны:

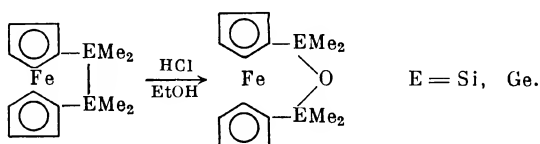


Методом газожидкостной хроматографии было показано, что на начальной стадии сольволиза $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)_2$ кроме мостикового силоксана образуются 1-этоксидиметилсилл-1'-пентаметилдисиланилферроцен, $\text{EtOSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$, и 1-пентаметилдисилоксанил-1'-пентаметилдисиланилферроцен. Затем эти соединения в условиях сольволиза быстро превращаются в мостиковый силоксан.

Мостиковые дисиланы и дигерманы при сольволизе образуют аналогичные ферроценилсилоксаны и -гермоксаны. Скорость их сольволиза гораздо выше, чем немостиковых производных, что может быть связано с внутренним напряжением системы, вызванным двухатомным мостиком.

Во всех случаях сольволиза моно- и дизамещенных ферроценов скорость разрыва связи $\text{Si}-\text{Si}$ значительно выше скорости разрыва связи $\text{Ge}-\text{Ge}$.

В кислой среде разрыв связи элемент—элемент протекает только в присутствии окислителей (кислорода, хлорного железа, тетрахлорферрата фер-



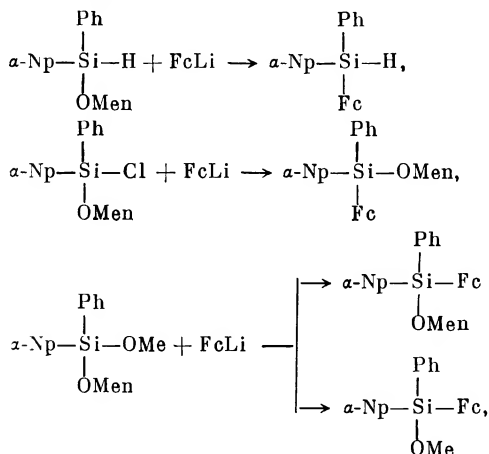
роения). В этанольном растворе, свободном от следов кислорода, при концентрациях хлористого водорода 0,053 *M* пентаметилдисилилферроцен устойчив; наблюдается только медленный процесс протодесиления с образованием ферроцена. Считают, что на первой стадии сольволиза происходит образование иона замещенного ферроцена [140]. Сильный электроноакцепторный эффект группы ферроцена облегчает алкоголиз связи E—E, которая является гораздо более поляризуемой и, следовательно, более реакционноспособной, чем связь C—C. Для полного протекания сольволиза требуется 2 эквивалента хлорного железа на 1 эквивалент исходного дисилана. В случае использования каталитических количеств (1,5 мол.%) хлорного железа необходимо присутствие небольших количеств кислорода, что связано, скорее, с легкостью протекания процесса Fe(II) → Fe(III), регенерирующего трехвалентное железо под действием кислорода, чем с непосредственным участием последнего в окислении производных ферроцена.

К действию оснований ферроценовые производные со связью кремний—кремний устойчивы: кипячение 1,1'-ди(пентаметилдисилил)ферроцена в 0,012—0,14 *M* растворе метилата натрия в метиловом спирте в течение нескольких часов не приводит к изменению исходного вещества [19].

И. СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА КРЕМНИЯ В ФЕРРОЦЕНИЛСИЛАНАХ И ПРОБЛЕМА КАТИОНА СИЛИКОНИЯ

Вопрос о существовании иона силикония — структурного аналога карбениевого иона — как кинетически независимой частицы является дискуссионным, и однозначных доказательств его генерирования до сих пор не получено. В углеродной серии α-ферроценилкарбениевые ионы Fc—C⁺R₂ обладают высокой стабильностью, поэтому предположили, что введение ферроценильной группы в α-положение к атому кремния приведет к значительной стабилизации возможного иона силикония, однако проведенные исследования не подтвердили это предположение.

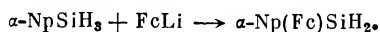
Был синтезирован ряд асимметричных α-ферроценилсиланов, проведено изучение стереохимии реакций нуклеофильного замещения у атома кремния, определена абсолютная конфигурация полученных соединений и изучена кинетика их рацемизации под действием нуклеофильных растворителей.



где α-Np — это α-нафтил,
а Me — метил.

Действием ферроцениллития на диастереоизомеры бифункциональных силанов с известной абсолютной конфигурацией были получены монофункциональные ферроценилсиланы с хиральным атомом кремния [46, 47].

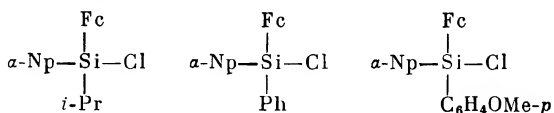
Синтез бифункциональных α -ферроценилсиланов был осуществлен исходя из α -нафтилсилана [47, 48]:



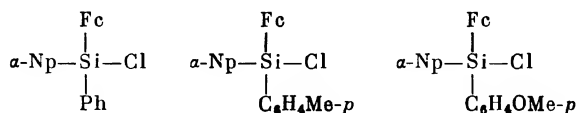
Взаимодействием α -нафтилферроценилсилана с *l*-ментолом в присутствии катализатора $(\text{PPh}_3)\text{RhCl}$ получена смесь диастереоизомеров α -нафтилферроценилментоксисилана, $\alpha\text{-Np}(\text{Fc})\text{Si}(\text{H})(\text{OMen})$, из которой фракционной кристаллизацией выделен один из стереоизомеров.

На основе полученных моно- и бифункциональных производных была получена большая серия оптически активных α -ферроценилсиланов с различными заместителями у атома кремния [46—48, 142]. Методами химической корреляции, основываясь на абсолютной конфигурации известных соединений и исходя из положения, что ациклические хлорсиланы всегда реагируют с обращением конфигурации независимо от природы нуклеофила, была определена стереохимия различных стадий превращений и установлена абсолютная конфигурация полученных ферроценилсиланов. Показано, что замещение у атома кремния в α -ферроценилсиланах при действии BF_3 , PhMgBr , EtMgBr и MeOH происходит с обращением конфигурации, а реакции с PdCl_2 , MeLi и EtLi — с сохранением конфигурации. Ферроцениллитий реагирует по связи кремний—метоксигруппа с сохранением конфигурации, а по связи кремний—ментоксигруппа — с обращением конфигурации. Следовательно, введение ферроценильной группы в оптически активные силаны приводит к рацемизации. В целом стереохимия замещения в ферроценилсиланах находится в соответствии со стереохимией, наблюдаемой на других моделях ациклических монофункциональных силанов, и реакции нуклеофильного замещения в α -ферроценилсиланах высоко стереоспецифичны.

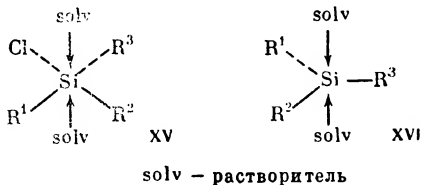
Монофункциональные оптически активные ферроценилсиланы устойчивы в течение 1—2 час., после чего происходит их полная рацемизация. В растворах скорость рацемизации значительно выше. Была изучена кинетика рацемизации серии приведенных ниже α -нафтилферроценилхлорсиланов под действием нуклеофильных растворителей [143], протекающая по первому порядку в отношении хлорсиланов.



При постоянной концентрации хлорсиланов константа скорости линейно изменяется с квадратом концентрации рацемизирующего агента — гексаметапола в бензоле. Измерением скорости рацемизации при различных температурах определены энтальпия ΔH^\ddagger и энтропия ΔS^\ddagger активации. Было проведено сравнение скоростей рацемизации ферроценилхлорсиланов в зависимости от стерического окружения у атома кремния на примере α -нафтилферроценилхлорсиланов, $\alpha\text{-Np}(\text{Fc})\text{SiRCl}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$), а также изучено изменение скорости рацемизации соединений с фиксированным окружением у атома кремния (в α -нафтилферроценилфенилхлорсиланах) в зависимости от природы электрофильного заместителя, находящегося в паре с фенильной группы:

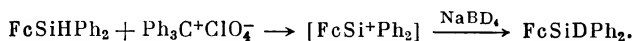


Полученные результаты полностью сходны с результатами, полученными для рацемизации не содержащих ферроценильных групп хлорсиланов, и свидетельствуют о преобладающем влиянии стерических факторов на скорость рацемизации. Введение ферроценильной группы вместо фенильной слегка уменьшает скорость рацемизации вследствие изменения пространственного окружения атома кремния. Эти результаты дают основание предполагать, что процесс рацемизации протекает с образованием гексакоординационного октаэдрического интермедиата XV или пентакоординационного иона силикония XVI, но не позволяют сделать между ними выбор.



Таким образом, стабилизирующие свойства ферроценильной группы, ярко выраженные в углеродной серии, не проявляются в случае кремния [143].

Были предприняты попытки генерировать ионы ферроценилсиликония, образующиеся при взаимодействии ферроценилдифенилсилана с перхлоратом трифенилкарбения в хлористом метиле при -60°C [44]:



Образующийся темно-зеленый интермедиат восстанавливается при действии NaBD_4 до исходного дейтерированного силана. Однако это не может служить однозначным доказательством образования иона силикония. Не исключена возможность, что интермедиат представляет собой ковалентное соединение силилперхлората $\text{FcSiPh}_2\text{ClO}_4$, поскольку фенильный аналог $\text{Ph}_3\text{SiClO}_4$ является предположительно ковалентным и восстанавливается боргидридом натрия до трифенилсилана [144].

Взаимодействие ферроценилдисилана с гексафторфосфатом трифенилкарбения ведет к образованию фторида FcPh_2SiF ; при обработке реакционной массы боргидридом натрия выделен фторид и не обнаружено даже следов ферроценилдифенилсилана. Поскольку в этом случае также происходит изменение окраски раствора до зеленой, то нет оснований предполагать, что эта окраска обусловлена ионом силикония [144].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что даже если ферроценсодержащие α -гидридсиланы, FcSiHR_2 , могут образовывать ион силикония, в настоящее время не получено однозначных доказательств его образования [145].

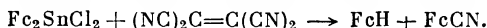
К. РЕАКЦИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Соединения диферроценилолова(IV) — диферроценилдихлорстаннан, диферроценилдифенилстаннан и диферроценилдицимантренилстаннан [52, 81, 146] — устойчивые на воздухе и на свету соединения, очень устойчивые термически. Лишь диферроценилдихлорстаннан при нагревании выше температуры плавления частично разрушается с выделением ферроцена.

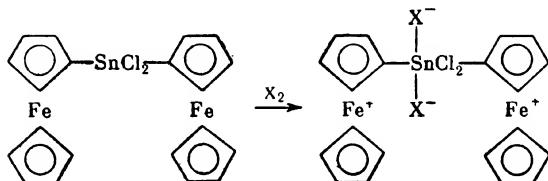
Диферроценилдихлорстаннан подвергается протолизу при встряхивании бензольного раствора с концентрированной соляной кислотой; выход ферроцена через час составляет 80%.

В реакциях диферроценилдихлорстаннана с другими электрофильными реагентами (хлорангидридами уксусной и бензойной кислот, уксусным ангидридом) происходит расщепление связи олово—углерод и образование ферроцена.

При многочасовом кипячении диферроценилдихлорстаннана с органическим π -акцептором (тетрацианэтиленом) в ацетонитриле получают ферроцен (выход 86%) и цианоферроцен (выход 95%):

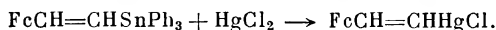


При действии галогенов диферроценилдихлорстаннан образует внутренние соли ферроценения — сравнительно устойчивые вещества синего или черного цвета. Термолиз солей приводит к образованию ферроцена.

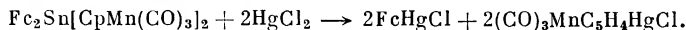
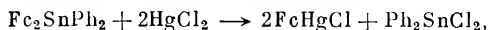


Иодсодержащая ферроцениевая соль находится в равновесии с исходным станнаном и способна иодировать ацетон; при термолизе соединение превращается в иодферроцен [146].

Связи Sn—C в β -трифенилстаннилвинилферроцене легко расщепляются при действии брома и сулемы [88]:



В реакции полностью замещенных оловоорганических производных с сулемой порядок отщепления радикалов определяется их электронодонорными свойствами — в первую очередь отщепляется ферроценил. При сливании теплых растворов диферроценилдицимантренилстаннана или диферроценилдицимантренилстаннана с сулемой (в соотношении 1 : 2) сразу выпадает осадок ферроценилмеркурхлорида.



В случае Fc_2SnPh_2 образуется Ph_2SnCl_2 , от которого фенильные группы отщепляются при кипячении реакционной смеси в бензольно-спиртовой среде. В случае диферроценилдицимантренилстаннана выделение дицимантренилмеркурхлорида (наряду с ферроценилмеркурхлоридом) происходит в присутствии большого избытка сулемы (1 : 3) [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я. Кремне-элементоорганические соединения. М.: Химия, 1966. 542 с.
2. Pat. 3062854 (USA), 1962; С. А., 1963, vol. 58, 9145.
3. А. с. 278693 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К.; Оpubл. в Б. И., 1970, № 26; РЖХим, 1971, 13Н113П.
4. А. с. 280478 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егорова А. А. и др.; Оpubл. в Б. И. 1970, № 28; РЖХим, 1971, 14Н130П.
5. Mailey E. A., Dickey C. R., Goodale G. M., Matthews V. E. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 616.
6. Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Сиднев А. И., Козлова Т. Н. — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. (1969 г.). Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 123.
7. Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А. и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1749.
8. Pat. 3036105 (USA), 1962; С. А., 1962, vol. 57, 16656.
9. Kan P. T., Lenk C. T., Schaaf R. L. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4038.
10. Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Бабарэ Л. В. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 2258.
11. Greber G., Hallensleben M. L. — Makromol. Chem., 1967, Bd. 104, S. 77.
12. Соколова Е. Б., Массарская С. М., Варфоломеева Н. А. — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 1762.
13. Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1790.
14. Pat. 3060215 (USA), 1962; С. А., 1963, vol. 58, 6865.

15. Goldberg S. I., Mayo D. W., Vogel M. et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
16. Pat. 3010982 (USA), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 2253.
17. Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T., Deck E. P. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1986.
- 17a. Shore N. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 7410.
18. Kumada M., Tsunemi H., Iwasaki S. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 111.
19. Kumada M., Mimura K., Ishikawa M., Shiina K. — Tetrahedron Letters, 1965, p. 83.
20. Patterson W. J., McManus S. P., Pittman Ch. U., Jr. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1974, vol. 12, p. 837.
21. Муфтахов М. С., Толстиков Г. А. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 930.
22. Толстиков Г. А., Муфтахов М. С., Монаков Ю. Б. — Там же, с. 1778.
23. Кошутин В. И., Максимова Л. Н. — Там же, с. 2754.
24. Kumada M., Kondon T., Mimura K. et al. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 293.
25. Abel E. W., Moorhouse S. — Ibid., 1971, vol. 28, p. 211.
26. Seyferth D., Hofmann H. P., Burton R., Helling J. F. — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 227.
27. Pat. 3410883 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 71, 13149.
28. Osborne A. G., Whiteley R. H. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C27.
- 28a. Osborne A. G., Whiteley R. H., Meads R. E. — Ibid., 1980, vol. 193, p. 345.
- 28b. Stoeckli-Evans H., Osborn A. G., Whiteley R. H. — Helv. chim. acta, 1976, Bd. 59, S. 2402.
29. Rausch M. D., Schloemer G. C. — Org. Prep. and Procedures, 1969, vol. 1, p. 131.
30. Pat. 3426053 (USA), 1969; Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 119.
31. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
32. Benkeser R. A., Bach J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
33. Marr G., White T. M. — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
34. Pat. 3509188 (USA), 1970; цит. по [30, p. 115].
35. Halasa A. F., Tate D. P. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
36. Бердичевская К. М., Чузунюв В. С., Петров А. Д. — ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 1319.
37. Массарская С. М., Соколова Е. Б. — В кн.: Исследование в области химии и технологии органических веществ / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. III. 1967, с. 83.
38. А. с. 284991 (СССР) / Соколова Е. Б., Массарская С. М., Варфоломеева Н. А.; Опубл. в Б. И., 1970, № 33, с. 25; C. A., 1971, vol. 74, 112216.
39. Массарская С. М., Соколова Е. Б., Черепашкина Г. В., Кораблева А. В. — В кн.: Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. LXI, 1969, с. 170.
40. Петров А. Д., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Головина Н. И. — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1118.
41. Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
42. Pat. 2831880 (USA), 1958; РЖХим, 1961, 6Л129.
43. Seyferth D., Helling J. F. — Chem. and Ind., 1961, p. 1568.
44. Corey J. Y., Gust D., Mislow K. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C7.
45. Тюрин В. Д., Ушаков Н. В., Губин С. П., Наметкин Н. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1407.
46. Chauvière G., Corriu R., Royo G. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 78, p. C7.
47. Corriu R., Larcher F., Royo G. — Ibid., 1976, vol. 104, p. 161.
48. Corriu R., Larcher F., Royo G. — Ibid., 1975, vol. 92, p. C18.
49. Toshihiro D., Hideo S., Toshio T. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 288.
50. Pat. 3350434 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 49789g.
51. Pat. 3390087 (USA), 1968; РЖХим, 1969, 21П269П.
52. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В., Яркевич А. Н. — ДАН СССР, 1975, т. 221, с. 1337.
53. Goldberg S. I., Keith L. H., Prokopov T. S. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
54. Goldberg S. I., Mayo D. W. — Chem. and Ind., 1959, p. 671.
55. Goldberg S. I., Mayo D. W., Alford J. A. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 1708.
56. Greber G., Hallensleben M. L. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 511.
57. Бабар Л. В. Синтез некоторых кремнийорганических производных ферроцена: Дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Толчичева, 1965.
58. Slocum D. W., Stonemark F. E. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
59. Eberhard L., Lampin J.-P., Mathey F. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
60. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
61. Aratani T., Gonda T., Nozaki H. — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 5453.
62. Marr G. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. 147.
63. Morris D. R., Rockett B. W. — Ibid., 1972, vol. 40, p. C21.
64. Morris D. R., Rockett B. W. — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179.
65. Gokel G., Hoffman P., Klusacek H. et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 77.
66. Gokel G., Hoffman P., Kleimann H. et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.
- 66a. Marquarding D., Burghard H., Ugi I. et al. — J. Chem. Res. (Synopses), 1977, p. 82.
67. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 347.
68. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устилюк Ю. А. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 1105.

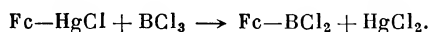
69. Kondo T., Yamamoto K., Omura T., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 287.
70. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1973, vol. 60, p. 303.
71. Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 944.
72. Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С. — Сообщ. АН ГССР, 1975, т. 79, с. 357.
73. Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 577.
- 73а. Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М. — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 2386.
74. Чуранов С. С., Лосева М. В., Уварова Т. Н. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 338.
75. Reuter M. J., Damrauer R. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
76. Pat. 799067 (Gr. Brit.), 1958; С. А., 1959, vol. 53, 15094.
77. Pat. 1116396 (BRD), 1962; С. А., 1962, vol. 57, 6131.
78. Benkeser R. A., Nagai Y., Hoos J. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
79. Pat. 3414597 (USA), 1968; цит. по [30, p. 140].
80. Pat. 1456277 (France), 1966; С. А., 1967, vol. 66, 115812w.
81. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — ДАН СССР, 1973, т. 209, с. 1413.
82. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 652.
83. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
- 83а. Bitterwolf T. E., Ling A. — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 367.
84. А. с. 265444 (СССР) / Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сапунцова Н. Д., Полякова И. П.; Опубл. в Б. И., 1970, № 10, с. 104.
85. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сапунцова Н. Д., Суворова И. К. — Высокомолекуляр. соединения; Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 442.
86. Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С. — Сообщ. АН ГССР, 1974, т. 76, с. 93.
- 86а. Асатиани Л. П., Эль-Агами А. А., Гвердцители И. М. — Там же, 1978, т. 90, с. 61.
87. Patin H., Roullier L., Dabard R. — Compt. rend., 1970, vol. C271, p. 1103.
88. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1372.
89. Patin H., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, 1973, Pt 2, p. 2764, XXIV; РЖХим, 1974, 8Ж471.
90. У Гуань-ли, Соколова Е. Б., Лейтес Л. А., Петров А. Д. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 887.
91. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [30, p. 142].
92. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [30, p. 221].
93. Pat. 1396271 (France), 1965; С. А., 1965, vol. 63, 3077.
94. Pat. 1396273 (France), 1965; С. А., 1965, vol. 63, 7045.
95. Pat. 1396274 (France), 1965; С. А., 1965, vol. 63, 1820.
96. Wilkus E. V., Rauscher W. H. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
97. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3Н124П.
- 97а. А. с. 524806 (СССР) / Миронов В. Ф., Григос В. И., Печурина С. Я., Ермакова О. Ф.; Опубл. в Б. И., 1976, № 30, с. 64.
98. Pat. 3759967 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 17П258П.
99. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5054.
100. Sollott G. P., Peterson W. R., Jr. — Ibid., p. 6783.
101. А. с. 166336 (СССР) / Бабарэ Л. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И.; Опубл. в Б. И., 1964, № 22, с. 20.
102. Бабарэ Л. В., Петровский П. В., Федин Э. И. — ЖСХ, 1965, т. 6, с. 783.
- 102а. Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзерга В. С. — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
103. Петров А. Д., Соколова Е. Б., Бакунчик Г. П. — ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 598.
104. Patin H., Dabard R. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорганич. химии (Москва); Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т. 2, с. 228.
105. Pittman Ch. U., Jr., Patterson W. J., McManus S. P. — J. Polym. Sci. A-1, 1971, vol. 9, p. 3187.
- 105а. Davison A., Smart J. C. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 174, p. 321.
106. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г. — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853.
107. Mann K. R., Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. H. — Inorg. Chem., 1964, vol. 13, p. 1180.
108. Clancy D. J., Spilners I. J. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1839.
109. Hirotsu K., Higuchi T., Shimada A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1557.
110. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Корольков В. В., Толстая Т. П. — Координац. химия, 1975, т. 1, с. 1144.
111. Hon G. L. K., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3949.
112. Slocum D. W., Ernst C. R. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1620.

113. Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Губин С. П., Смирнова С. А. — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 104.
114. Мышлякова Л. В., Краснощекоев В. В., Шатунова Т. Г., Седова И. В. — Завод. лаб., 1964, т. 30, с. 944.
115. Chem. Eng. News, 1959, vol. 34, N 40, p. 24.
116. А. с. 165718 (СССР) / Бабарэ Л. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И.; Опубл. в Б. И., 1964, № 20, с. 14.
117. Kumada M., Ogura M., Tsunemi H., Ishikawa M. — Chem. Commun., 1969, p. 207.
118. Pittman Ch. U., Jr., Patterson W. J., McManus S. P. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, p. 1715.
119. Marr G., Webster D. E. — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 99.
120. Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3948.
121. Marr G., Webster D. E. — J. Chem. Soc. B, 1968, p. 202.
122. Kondo T., Yamamoto K., Kumada K. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. C30.
123. Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
124. А. с. 280479 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егоров Н. К., Егорова А. А.; Опубл. в Б. И., 1970, № 28, с. 27.
125. Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А. и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 956.
126. Pat. 3326952 (USA), 1967; цит. по [30, p. 219].
127. Pat. 3313835 (USA), 1967; цит. по [30, p. 143].
128. Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1868.
129. Greber G., Hallensleben M. L. — Makromol. Chem., 1966, Bd. 92, S. 137.
130. Marr G., White T. M. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97.
131. Spilners I. J. — Ibid., 1968, vol. 11, p. 381.
132. Соколова Е. Б., Массарская С. М., Датлова В. Г., Прокопова Л. К. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 2706.
- 132а. Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М. — Там же, 1979, т. 49, с. 788.
- 132б. Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М. — Там же, с. 1297.
133. Greber G., Hallensleben M. L. — In: International Symposium on Organosilicon Chemistry. Scientific Commun., Prague, 1965, vol. A/17, p. 91.
134. Greber G., Hallensleben M. L. — Makromol. Chem., 1965, Bd. 83, S. 148.
135. Greber G., Hallensleben M. L. — Ibid., 1967, Bd. 104, S. 90.
- 135а. Асатиани Л. П., Эль-Агами А. А., Гвердцители И. М. — Сообщ. АН ГССР, 1978, т. 90, с. 589.
136. Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Киладзе С. Х. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 861.
137. Наметкин Н. С., Чернышева Т. С., Притула Н. А. и др. — Новые кремнийорганические соединения: Тез. докл. М.: НИИТЭХИМ, 1966, с. 30.
138. Carraher Ch. E., Jr., Jorgensen S., Lessek P. J. — J. Appl. Polym. Sci., 1976, vol. 20, p. 2255.
139. Carraher Ch. E., Lessek P. J. — Angew. Makromol. Chem., 1974, Bd. 38, S. 57.
140. Kumada M., Nimura M., Yamamoto K., Ishikawa M. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 307.
141. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., p. 315.
142. Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G. — Ibid., 1975, vol. 102, p. C25; Brelière C., Corriu R. J. P., Royo G. — Chem. Commun., 1976, p. 906; J. Organometal. Chem., 1978, vol. 148, p. 107; Corriu R. J. P., Moreau J. J. E. — Nouv. j. chim., 1977, vol. 1, p. 71.
143. Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 104, p. 293.
144. Bickart P., Llort F., Mislow K. — Ibid., vol. 116, p. C1.
145. Barton T. J., Hovland A. K., Tully Ch. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 5695.
146. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 1103.
147. Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp. 1973. 222 p.

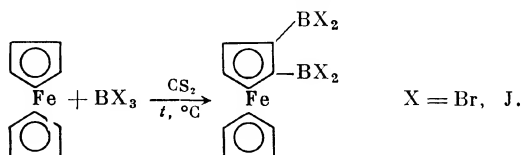
БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Из борорганических соединений ферроценового ряда довольно хорошо изучены ферроценилборные кислоты, синтезированы ферроценилборгалогениды, триферроценилбор и ферроценильные производные карборанов.

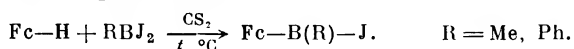
Ферроценилборгалогениды получены прямым борированием ферроцена [1—5], а также через его ртутные производные [1]:



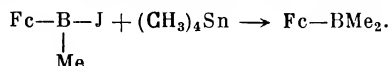
В первом случае наряду с ферроценилбордигалогенидами при температуре ниже 100 °C в сероуглероде выделена протонированная ферроцениевая соль $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}-\text{H}]^+\text{BX}_4^-$ [5]. При нагревании ферроцена с BJ_3 или BBr_3 получены диборильные производные [5],



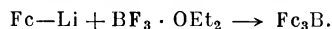
а с метил- или фенилиодборанами образуются смешанные ферроценилборильные производные [5].



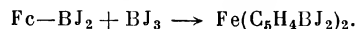
Метилирование борильной группы $\text{Fc}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{J}$ тетраметилоловом приводит к ферроценил(диметил)борану [5]:



Триферроценилбор получен при взаимодействии литийферроцена с эфиром трехфтористого бора [2]:



При нагревании $\text{Fc}-\text{BJ}_2$ с BJ_3 происходит замещение водорода в свободном пятичленном кольце на BJ_2 -группу [4]:



Осуществлена замена иода в $\text{Fc}-\text{BJ}_2$ на хлор-, фтор- и другие группы, а также выделены комплексы с пиридином и диметилсульфидом [5]. $\text{Fc}-\text{BJ}_2$ окисляется иодом с образованием внутренней соли $[\text{Fc}-\text{H}]^+\text{BJ}_3^-$ [5].

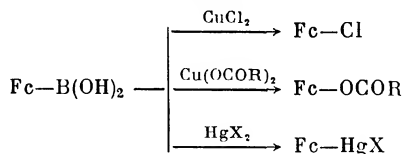
Борные кислоты легко получают при гидролизе ферроценилборгалогенидов [1, 2, 5]. Однако основной метод синтеза ферроценилборных кислот — реакция литийферроценов с $(\text{BuO})_3\text{B}$, приводящая после гидролиза к соответствующим борным кислотам (см. гл. 14).

Борные кислоты ферроценового ряда имеют важное препаративное значение в химии ферроцена. Ферроценил- и ферроценилендиборные кислоты по свойствам подобны арилборным кислотам, но более реакционноспособны.

Изучена кинетика и механизм реакции протодеборирования ферроценилборных кислот в умеренно концентрированной серной кислоте [6]. Ско-

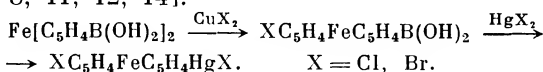
рость протодоборирования ферроценилборной кислоты водно-спиртовой H_2SO_4 в $7 \cdot 10^6$ раз выше, чем фенилборной [6].

Замена $\text{B}(\text{OH})_2$ -группы как в моно-, так и в диборных кислотах происходит в мягких условиях с хорошими выходами. Ферроценилборные кислоты использованы для синтеза хлор-, бром- [7, 8], ацилокси- [9–11], ртутных [7, 8, 12], фталимидо- [13] и других производных ферроценового ряда.



При взаимодействии ферроценилборной кислоты с аммиачным раствором окиси серебра образуются ферроцен и диферроценил [7], а из хлорферроценилборной кислоты таким способом получен 1',6'-дихлордиферроценил [9].

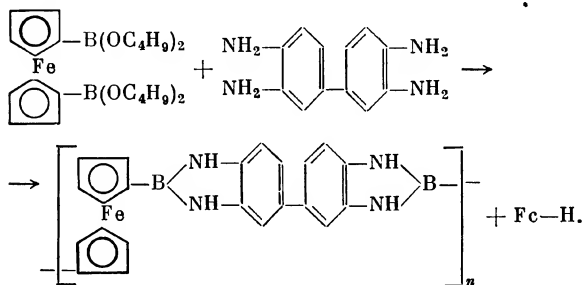
При действии солей меди на 1,1'-ферроценилендиборную кислоту происходит сначала замена только одной группы $\text{B}(\text{OH})_2$ [7, 9]. Это позволило получить серию производных ферроцена с двумя различными заместителями [7, 8, 11, 12, 14]:



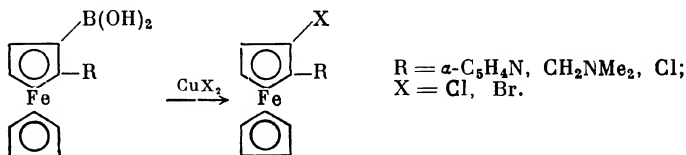
При нагревании 1,1'-ферроценилендиборной кислоты с углекислой медью в пиридине образуется ферроцен и небольшие количества α -пиридилферроцена [15].

Ферроценилборная кислота, ее гетероаннулярно замещенные хлор- и бромпроизводные и 1,1'-ферроценилендиборная кислота с *o*-фенилендиамином образуют соответствующие борабензимидазолы [16, 17], которые при гидролизе в кислой среде дают исходные борные кислоты.

Из 1,1'-ферроценилендиборной кислоты и ее бутилового эфира при действии 3,3'-диаминобензидина образуется ферроцен и полимерные продукты [17, 18]:

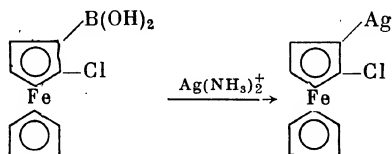


При действии галогенидных солей меди на 2-замещенные ферроценилборные кислоты получаются соответствующие 2-замещенные галогенферроцены [19–24]:

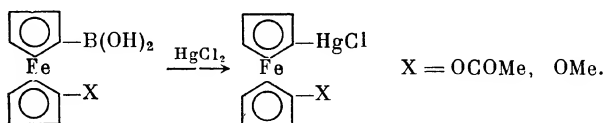


При реакции 2-(α -пиридил)- и 2-диметиламинометилферроценилборных кислот с ацетатом меди образуются дизамещенные диферроценилы (смесь стереоизомеров) [23, 25].

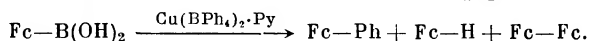
Осуществлена замена $B(OH)_2$ -группы на серебро в гомо- и гетероаннулярных галогенферроценилборных кислотах [24, 26, 27]:



Для 2-диметиламинометилферроценилборной кислоты, а также для гетероаннулярных ацетокси- и метоксиферроценилборных кислот осуществлена замена $B(OH)_2$ -группы на $HgCl$ [14]:

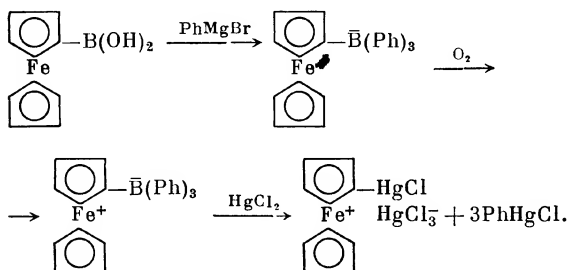


С пиридином тетрафенилбората меди ферроценилборная кислота реагирует с образованием фенилферроцена, ферроцена и диферроценила [28]:

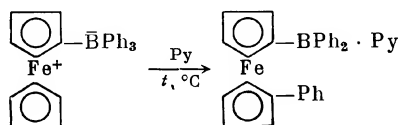


Для 1,1'-бромферроценилборной кислоты в аналогичных условиях выделены только фенилферроцен и 1,1'-дифенилферроцен [28].

Изучено действие магнийорганических соединений на ферроценилборные кислоты. Найдено, что при действии бромистого фенилмагния (взятого в большом избытке) на ферроценилборную кислоту образуется анион трифенилферроценилбората, легко окисляющийся на воздухе с образованием внутренней ферроцениевой соли (цвиттер-иона), строение которой подтверждено ее реакцией с сулемой [29, 30].

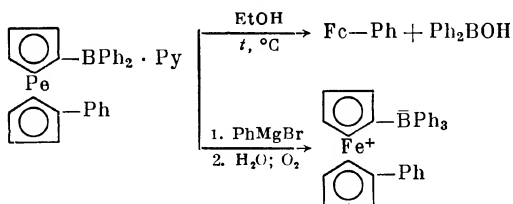


При нагревании бората трифенилферроценения в пиридине происходит фенилирование свободного циклопентадиенильного кольца и образуется пиридинат дифенил-1,1'-(фенилферроценил)бора [30]:

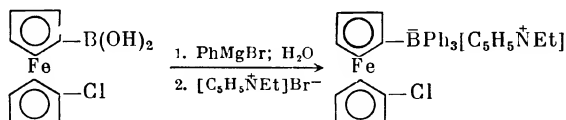


Для этой реакции предложен механизм «рикошетного замещения», подобный предполагаемому для цианирования ферроцениевых солей.

При нагревании пиридината дифенил-1,1'-(фенилферроценил)бора в спирте образуется фенилферроцен и дифенилборная кислота, а при действии PhMgBr — внутренняя ферроцениевая соль — борат трифенил-1,1'-(фенилферроценения) [30]:



При действии бромистого фенилмagnesия на 1,1'-хлорферроценилборную кислоту образуется анион трифенил-1,1'-хлорферроценилбората, который не окисляется кислородом воздуха и выделен в виде N-этилпиридиниевой соли [30]:



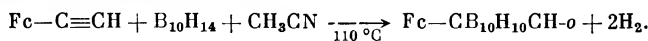
Если на продукт реакции после разложения водой подействовать хиноном, то сразу образуется внутренняя соль $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{Fe}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{BPh}_3^-$.

При облучении метанольного раствора Fc---B(OH)_2 образуется ферроцен [31].

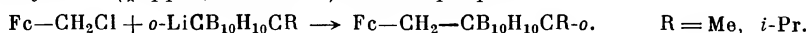
Химические свойства других ферроценильных производных бора изучены очень мало. Известно лишь, что Fc---BX_2 при гидролизе легко превращаются в борные кислоты [1, 2, 5]. С триметиламином, пиридином и тетрагидрофураном Fc---BCl_2 образует комплексы состава 1 : 1, а с диметиламином получается комплекс $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B(NMe}_2)_2$ [1, 3].

Описан обмен иода и брома на хлор и фтор в Fc---BJ_2 и Fc---BBr_2 [4], а также в дизамещенных ферроценах $\text{Fe(C}_5\text{H}_4\text{BJ}_2)_2$ и $\text{Fe(C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)_2$. Исследованы мессбауэровские спектры ферроценилборгалогенидов Fc---BX_2 и $\text{Fe(C}_5\text{H}_4\text{BX}_2)_2$, ($\text{X} = \text{F, Cl, Br}$ или J) [32].

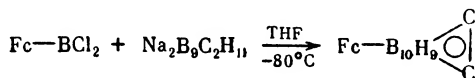
Синтезировано несколько карборанильных производных ферроцена. 1-Ферроценил-*o*-карборан получен при действии бис-(ацетонитрил)декарборана на ферроценилацетилен [33]:



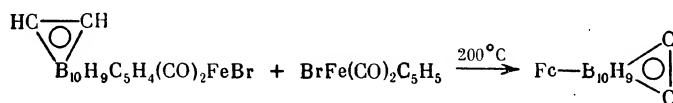
Из (хлорметил)ферроцена и литиевых производных *o*- и *m*-алкилкарборанов образуются (ферроценилметил)алкилкарбораны [1].



3-*o*-Карборанилферроцен получен при действии на ферроценилбордихлорид натриевого производного *o*-карборана [2].

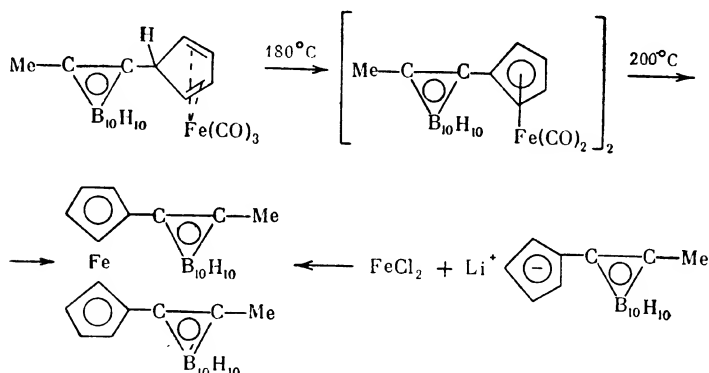


Это же соединение образуется при нагревании карборанилзамещенного циклопентадиенильного комплекса железа с бромистым циклопентадиенил(дикарбонил)железом [34].

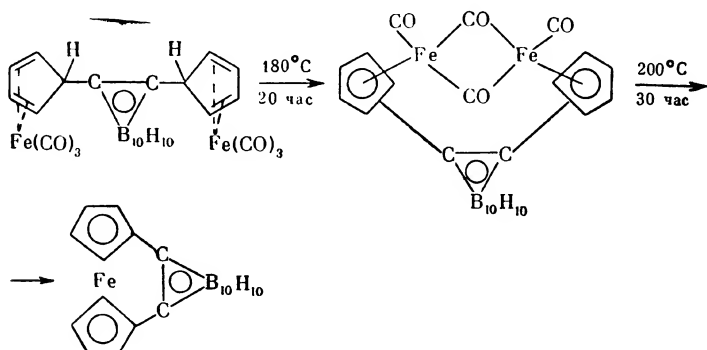


Описаны производные ферроцена, содержащие *o*-карборанильные группы в обоих циклопентадиенильных кольцах. Синтез осуществлен двумя путями: при нагревании циклопентадиенжелезотрикарбонильного производного 2-ме-

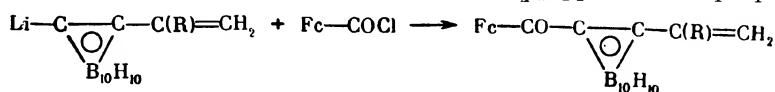
тил-*o*-карборана и при взаимодействии FeCl_2 с литиевым производным циклопентадиенилметил-*o*-карборана [34].



При нагревании бис-(циклопентадиенжелезотрикарбонильного) производного *o*-карборана образуется 1,1'-(1,2-*o*-карборанилен)ферроцен [35].

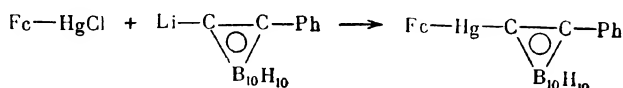


Литиевые производные винил- и 1-изопропенилкарборана при действии $\text{Fc}-\text{COCl}$ превращаются в соответствующие ферроцепоилкарбораны [36].



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}.$

Из хлористой ферроценилртути и фенилкарбораниллития получена фенилкарборанилферроценилртуть [37].



Описан перхлорат карборанилдиферроценилкарборония [38].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kotz J. C., Post E. W. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1664. Schmalz S. W., Hawthorth D. T. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, vol. 39, p. 1715.
2. Post E. W., Cooks R. G., Kotz J. C. — Ibid., 1970, vol. 9, p. 1670; Epton R., Marr G., Rogers G. K. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, p. 93.
3. Kotz J. C., Post E. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4503.
4. Ruf W., Fueller M., Siebert W. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 64, p. C45.

5. McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L. — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847; Ruf W., Renk T., Siebert W. — Ztschr. Naturforsch., 1976, Bd. 31b, S. 1028; Renk T., Ruf W., Siebert W. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 120, p. 1.
6. Cerichelli G., Floris B., Illuminate G., Ortaggi G. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3948; Floris B., Illuminati G. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, p. 101.
7. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
8. Nesmejanow A. N., Sazonowa W. A., Drozd V. N. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
9. Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.
10. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. — ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 1060.
11. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А. — Там же, 1960, т. 133, с. 126.
12. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А. — Там же, т. 131, с. 1088.
13. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В., Медведева В. Г. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 2073.
14. Несмеянов А. Н., Козловский А. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2574; *Siochim D. W., Engelmann T. E.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 753.
15. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В. — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 634.
16. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С., Комарова Р. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1352.
17. Mulvaney J. S., Bloomfield J. J., Marvel C. S. — J. Polym. Sci., 1962, vol. 62, p. 59.
18. Pat. 2232890 (USA), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17747.
19. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 24.
20. Huffman J. W., Cope J. F. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
21. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. P11.
22. Booth D. J., Marr G., Rockett B. W., Rushworth A. — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
23. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2133.
24. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598; *Peet J. H. J., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
25. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.
26. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С., Плюжина В. Н. — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 1352.
27. Несмеянов А. Н., Сазонова Н. С., Сазонова В. А., Месхи Л. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1827.
28. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Седова Н. Н. — Там же, 1971, с. 2583.
29. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А. — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 848.
30. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Дьяченко С. Г. — Там же, т. 200, с. 1365.
31. Van Riel H. C. H. A., Fischer F. C., Lugtenburg J., Havinga E. — Tetrahedron Letters, 1969, p. 3085.
32. Pelber J., Ruf W., Siebert W. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1976, Bd. 422, S. 39.
33. Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Снякин А. П. — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2246.
34. Захаркин Л. И., Орлова Л. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 209.
35. Zakharkin L. I., Orlova L. V., Kovredov A. I. et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 95.
36. Reed S. F., Jr., Hill W. E. — J. Polym. Sci. A-1, 1972, vol. 10, p. 937.
37. Захаркин Л. И., Брегадзе В. И., Охлобыстин О. Ю. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 761.
38. Pat. 4026912 (USA), 1977; Official Gazette, 1977, vol. 958, N 5, p. 2450.

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

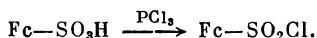
Ферроценовые производные серы разделяются на два типа: 1) соединения шести-, четырех- и двухвалентной серы, в которых сера связана с углеродом циклопентадиенильного кольца, и 2) соединения, в которых сера входит в состав заместителя в ферроценильной группе.

Для обоих типов соединений осуществлены разнообразные реакции, характерные для аналогичных соединений серы, не содержащих ферроценильной группы. Однако в отличие от ароматических сульфокислот в ферроценовом ряду не удается осуществить обмен сульфогруппы на другие заместители.

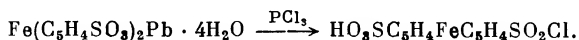
1. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, В КОТОРЫХ СЕРА СВЯЗАНА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Производные ферроцена, в которых атом серы связан непосредственно с циклопентадиенильным кольцом, получают из сульфокислот или с помощью меркурированного ферроцена. Ферроценсульфокислоты с хорошим выходом образуются при сульфировании ферроценов (см. гл. 3, раздел IV). Получены свинцовые, бариевые, железные, магниевые, медные, марганцевые, цинковые, кадмиевые, S-бензилтиуриониевые и аммониевые соли ферроценсульфокислот [1—4]. При действии диазометана на сульфокислоты образуются метиловые эфиры ферроценсульфокислот [1, 3].

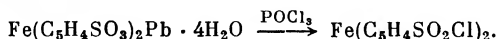
Хлорангидрид ферроценмоносульфокислоты или ее замещенных с хорошим выходом получается при непродолжительном нагревании моносulfокислоты с треххлористым фосфором [1]:



При взаимодействии свинцовой соли ферроцендисульфокислоты с треххлористым фосфором образуется монохлорангидрид дисульфокислоты [5].

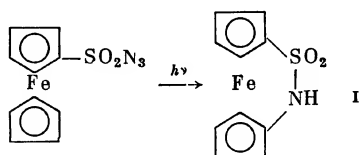


Хлорокись фосфора свинцовую соль дикислоты превращает в дихлорангидрид, а свинцовую соль моносulfокислоты окисляет в ферроцениевый катион [5].

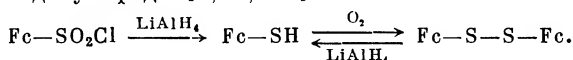


Дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты получен с хорошим выходом при взаимодействии POCl_3 и комплекса ферроцендисульфокислоты с диоксаном [6].

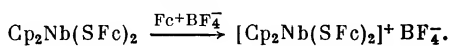
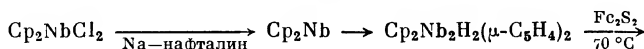
Описан синтез амидов, диэтиламидов, азидов и гидразидов ферроценсульфокислот [1, 2, 4—7]. Получены галогенидангидриды и амиды 1-карбоксиферроцен-1'-сульфоновой кислоты, $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, как по сульфо-, так и по карбоксильной группе [8]. Изучен фотолиз и термолиз азидов ферроценмоно- и ферроцен-1,1'-дисульфокислот в различных органических растворителях [4, 9, 10]. Азид ферроценсульфоновой кислоты превращается при фотолизе в мостиковое соединение I [9, 10]:



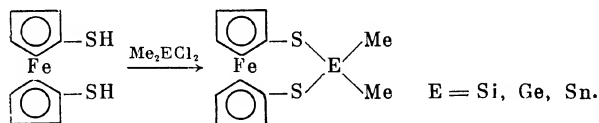
При восстановлении ферроценсульфохлорида алюмогидридом лития получается тиоферроценол, быстро окисляющийся на воздухе до диферроценилдисульфида [3, 5, 5a].



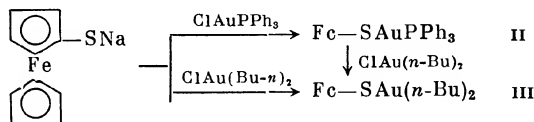
Диферроценилдисульфид образуется также из диферроценилртути при действии спиртового раствора родана [11]. Диферроценилдисульфид реагирует с дициклопентадиенильным производным ниобия [11a]:



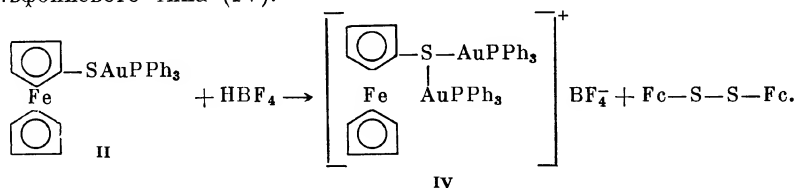
Из 1,1'-дитиоферроценола получены тиоферроценофаны [12].



Получены тиоферроценолаты II и III одно- и трехвалентного золота [12a].



Тиоферроценолат одновалентного золота II превращается в тиоферроценолат трехвалентного золота III при реакции с $\text{ClAu}(\text{Bu-n})_2$. При действии HBF_4 на тиоферроценолат II образуется диферроценилдисульфид и соединение сульфониевого типа (IV).

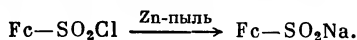


При действии брома на тиоферроценолат II с высоким выходом образуется диферроценилдисульфид [13].

Тиоферроценолат натрия и галогензамещенные алканкарбоновые кислоты реагируют с образованием ферроцентиоалканкарбоновых кислот [5a].

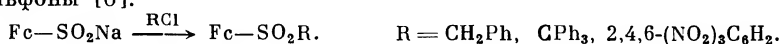
Из иодферроцена и тиофенола в присутствии солей меди получен фенил(ферроценил)сульфид [14, 15]. Полимерные дисульфиды, содержащие ферроценильную группировку, образуются при конденсации ферроцена и его алкильных и ацетильных производных с однохлористой серой [16]. Для метил(ферроценил)сульфида получено его сульфониевое производное при действии иодистого метила [17]. О реакциях замещения водородов циклопентадиенильных колец в метил(ферроценил)сульфиде и в $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SMe})_2$ см. в гл. 3, раздел II.

При восстановлении ферроценсульфохлорида цинковой пылью образуется ферроценсульфиновая кислота, выделенная в виде натриевой соли [5].

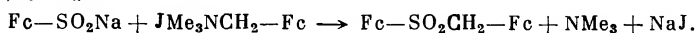


Ферроцендисульфиновая кислота также была получена восстановлением дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты цинковой пылью [6].

Синтетическое использование легкодоступных ферроценсульфокислот ограничивается превращениями сульфогруппы. Обмен сульфогруппы на другие заместители осуществить не удастся. Сульфиновая группа в ферроценсульфиновых кислотах вступает в реакции обмена. Так, ферроценсульфиновые кислоты реагируют с сулемой, подобно бензолсульфиновой кислоте, давая моно- и дихлормеркурферроцены с высоким выходом [6]. Из 1,1'-карбометоксиферроценилсульфиновой кислоты под действием сулемы образуется хлористая 1,1'-карбометоксиферроценилртуть, $\text{ClHgC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOMe}$ [6a]. При взаимодействии натриевой соли ферроценмоносульфиновой кислоты с галогенидными соединениями получены соответствующие ферроценилсульфоны [6].



При реакции натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты с иодметилатом N,N-диметиламинометилферроцена образуется ферроценил(ферроценилметил)сульфон [4, 6].



Из медной соли ферроценсульфиновой кислоты в присутствии азулена в ацетонитриле выделен смешанный сульфон ферроцена и азулена [6].

О синтезе ферроценилсульфонов из диферроценилртути см. в гл. 14, раздел IV. Двуххлористое олово восстанавливает ферроценсульфиновую кислоту с образованием тиоферроценолата олова $(\text{Fc}-\text{S})_2\text{Sn}$ [6].

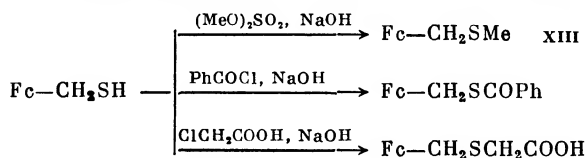
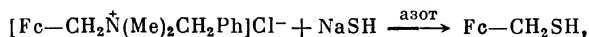
Фенил(ферроценил)сульфон металлируется *n*-бутиллитием в положение 2 циклопентадиенильного кольца, а мезитил(ферроценил)сульфон, $\text{Fc}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6$, — по метильной группе [17a].

II. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, В КОТОРЫХ СЕРА НЕ СВЯЗАНА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Производные ферроцена, содержащие серу, не связанную с циклопентадиенильным кольцом, систематически не изучались, хотя количество синтезированных соединений этого типа довольно велико. Получены меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, сульфокислоты и др. Наиболее разнообразна и многочисленна группа соединений, в которых сера связана с ферроценилметильным фрагментом.

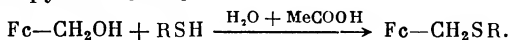
Из иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена получены *бис*-(ферроценилметил)сульфид и -дисульфид [18], ферроценилметилроданид и ферроценилметансульфокислота [19] и другие серосодержащие производные [19] (см. также гл. 12).

Для синтеза ферроценилметилмеркаптана использован хлористый диметил(бензил)ферроценилметиламмоний. В свою очередь, ферроценилметил-

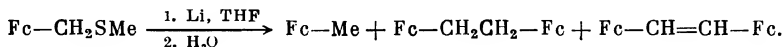


меркаптан превращен в метил- и бензоил(ферроценилметил)сульфиды и в S-ферроценилметилтиогликолевую кислоту [20].

(Ферроценилметил)сульфиды синтезированы при действии меркаптанов на ферроценилкарбинол или другие оксипроизводные с ферроценилметильной группой [20a].

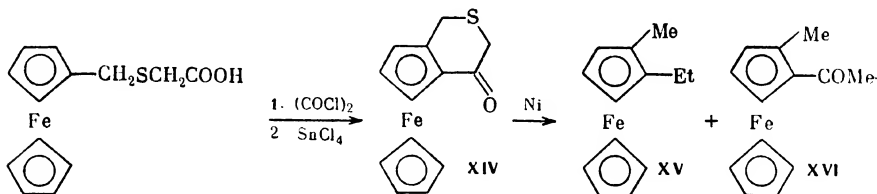


При взаимодействии метил(ферроценилметил)сульфида (XIII) с литием в тетрагидрофуране образуются метилферроцен, 1,2-диферроценилэтан и 1,2-диферроценилэтилен [20]:

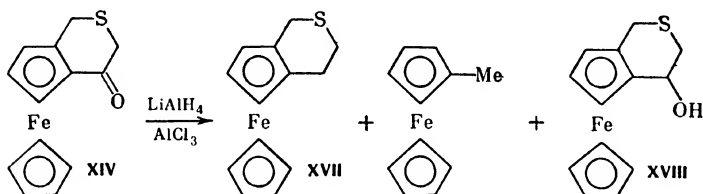


Расщепление литием сульфида XIII происходит труднее, чем расщепление метилового эфира ферроценилтиогликоля (см. гл. 12).

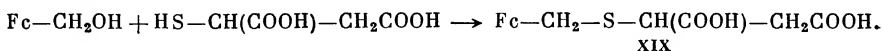
S-Ферроценилтиогликолевая кислота при действии хлористого оксалила, а затем SnCl_4 превращена в циклический сульфид XIV, при десульфировании которого получены гомоаннулярные 1,2-дизамещенные ферроцены XV и XVI [21].



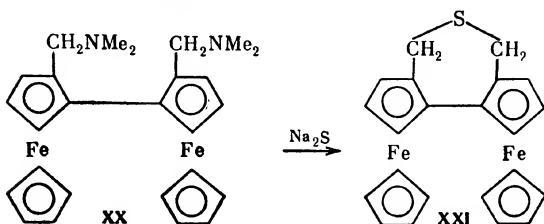
При восстановлении сульфида XIV LiAlH_4 в присутствии AlCl_3 образуются 1,2-(2'-тиатетраметил)ферроцен (XVII), метилферроцен и небольшие количества спирта XVIII [21].



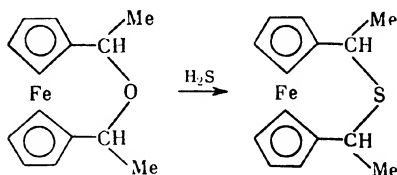
Описано взаимодействие различных окси- и аминопроизводных ферроцена с тиогликолевой [22–24] и меркаптоянтарной кислотами [25, 26], приводящее к соответствующим замещенным сульфидам, например XIX. Изучена конденсация полученных соединений с гликолями [25, 26].



Из дизамещенного диферроценила XX при действии сульфида натрия образуется циклический сульфид XXI [27]:

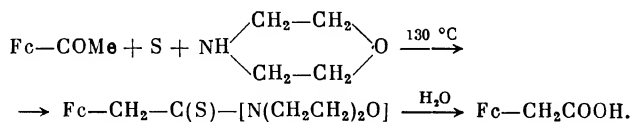


Описаны ферроценилалкил- и ферроценилфенилизотиоцианаты [27a]. В оксаферроценофанах кислород заменяется на серу при взаимодействии с сероводородом [28].

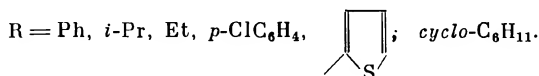
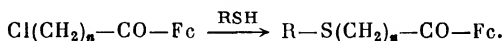


Тиоферроценофан получен также из 1,1'-дизамещенного серосодержащего производного ферроцена при окислении его перекисью водорода [29], а также при действии H_2S на гликоли ферроценового ряда [29].

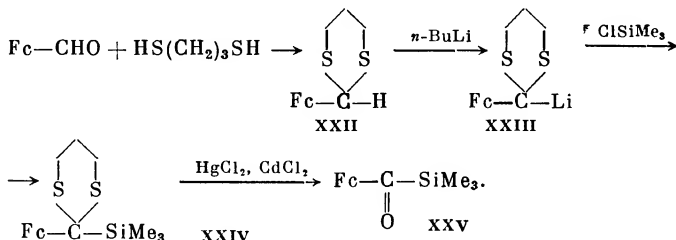
Для синтеза серосодержащих ферроценовых соединений часто используют кетоны ферроценового ряда [30—36]. Так, из ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена при нагревании с серой в присутствии аминов образуются амиды тиокислот, гидролиз которых приводит к соответствующим карбоновым кислотам [30—32].



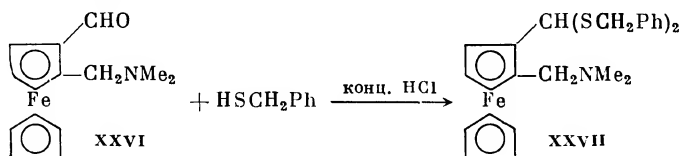
Из хлорзамещенных кетонов при действии меркаптанов и тиофенолов получены соответствующие кетосульфиды [33].



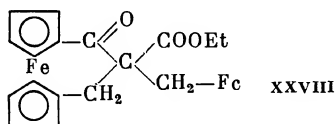
Ферроценилальдегид с тиопропиленгликолем образует циклический тиоацеталь XXII, который металлируется бутиллитием в α -положение к ферроцильной группе [34]. Далее литийорганическое соединение XXIII было последовательно превращено в кремнийорганические производные XXIV и XXV:



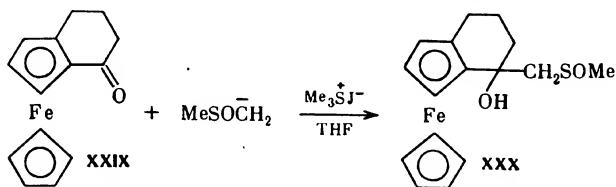
Замещенный ферроценилальдегид XXVI при действии бензилмеркаптана дает тиоацеталь XXVII [37]:



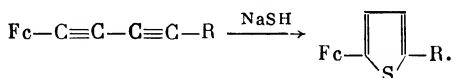
Изучена реакция тиоэтиленгликоля и бензилмеркаптана с замещенным ферроценофаном XXVIII, содержащим карбонильную группу [35].



При действии на 1,2-ферроцено-1-циклогексен-3-он (XXIX) иодистого триметилсульфония и карбаниона, полученного из диметилсульфоксида и гидрида натрия, образуется β -гидроксисульфоксид XXX [36]:

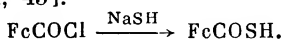


Циклизацией диацетиленовых производных ферроцена в присутствии NaSH получены ферроценилтиофены [8—12, 38—42].



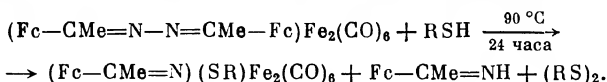
При обработке β -оксиэтилферроцена *n*-толуолсульфохлоридом образуется ферроценилэтиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты, в котором тозилный остаток легко замещается на иод, давая β -ферроценилэтилиодид [43].

Описано получение ферроцентиокарбоновой кислоты и ее производных [44, 45].



Конденсация ферроценола с S_2Cl_2 приводит к полимерам, содержащим ферроценовый фрагмент и мостиковые группы $-S-S-$ [46].

Дижелезогексакарбонильные комплексы, полученные из азина ацетилферроцена и $Fe_3(CO)_{12}$, взаимодействуют с тиолами, образуя изомерные бидерные соединения со смешанными лигандами [47].



ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С. — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 335; Несмеянов Ник. А., Струнин Б. Н. — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 106; Боев В. И., Осипенко А. С., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1573.
2. Weinmayer V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
3. Knox G. R., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1958, p. 692.
4. Abramovitch R. A., Holcomb W. D. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 491; Fouchardiere A. M. — Ann. chim. (France), 1968, vol. 3, p. 513. Боев В. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2779; Боев В. И., Осипенко А. В., Домбровский А. В. — Там же, с. 426.
5. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 949.
- 5а. Roczn. chem., 1974, wol. 48.
6. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г. — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853; Нефедов В. А., Крючкова Л. В. — ЖОХ, 1977, т. 13, с. 1732.
- 6а. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
7. Schlögl K., Pelousek H. — J. Liebig's Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.

8. Несмеянов Ник. А., Реутов О. А. — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
9. Abramovitch R. A., Azogu C. I., Sutherland R. G. — Chem. Commun., 1969, p. 1439.
10. Abramovitch R. A., Atwood J. L., Good M. L., Lampert B. A. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 3085.
11. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 288.
- 11а. Несмеянов А. Н., Леменовский Д. А., Федин В. П., Перевалова Э. Г. — Там же, 1979, т. 245, с. 609.
12. Davison A., Smart J. C. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 174, p. 321.
- 12а. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. — ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 1320.
13. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
14. Pat. 3604026 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 10241.
15. Sato M., Motoyama I., Hata K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 2213.
16. Лосев Ю. П., Водопьянова А. Е., Паушкин Я. М., Исаян А. Л. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1975, с. 82; Водопьянова А. Е., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М., Ксенофонов М. А. — ДАН БССР. Сер. хим., 1979, с. 458.
17. Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L. et al. — J. Chem. Soc. C., 1967, p. 1853.
- 17а. Дрозд В. Н., Фрид Т. Ю. — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 373.
18. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1997.
19. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловец Л. С., Устьянук Ю. А. — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331; Pat. 2553787 (BRD), 1977, C. A. 1977, vol. 87, 168204.
20. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устьянук Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1696.
- 20а. Combs C. S., Ashmore C. I., Bridges A. F., Swanson C. R., Stephens W. D. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 1511; Pat. 3557143 (USA), 1970; C. A., 1971, vol. 75, 6111.
21. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устьянук Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1882.
22. Eberle G., Ugi I. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 509.
23. Ratajczak A., Misterkiewicz B. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. 73.
24. Morris D. R., Rockett B. W. — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179; Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, vol. 25.
25. Pat. 3898254 (USA), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 76541.
26. Pat. 3886007 (USA), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 33349.
27. Marr G., Moore R. E., Rockett B. W. — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 3477.
- 27а. Uher M., Toma S. — Zb. pr. Chemickotechnol. fak. SVST 1971. Bratislavě, 1972, s. 49; РЖХим, 1974, 8Ж472; Franz H., Wildfuhr W. — Ztschr. Immunitätsforsch., Esp. und klin. Immunol., 1971, Bd. 142, S. 334; C. A., 1972, vol. 76, 151976t.
28. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1975, vol. 23.
29. Pat. 3952036 (USA), 1976; C. A., 1976, vol. 85, 46860; Pat. 3382267 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59378; Roc. chem., 1974, vol. 48.
30. Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
31. Rinehart K. L., Curby R. I., Sokol P. E. — Ibid., 1957, vol. 79, p. 3420; Osgerby J. M., Pauson P. L. — Chem. Ind., 1958, p. 196.
32. Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
33. Pat. 2503967 (BRD), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 44367; Pat. 7600250 (Gr. Brit.), 1975; C. A., 1977, vol. 86, 111186.
34. Reuter M. J., Damrauer R. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
35. Falk H., Fröste W. — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 1259.
36. Rosenblum M., Abbate F. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4178.
37. Brink M. — Tetrahedron Letters, 1971, p. 2233.
38. Egger H., Schlögl K. — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
39. Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 520.
40. Махсумов А. Г., Аскаров И. Р. — В кн.: Докл. 3-й Респ. науч.-техн. конф. по нефтехимии АН Каз. ССР, Гурьев. 1974, т. 1, с. 32, Ротапринт.
41. Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сладков А. М. — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1764; Аскаров И. Р., Махсумов А. Г., Мирзабаев Е. А. Рукопись деп. в ВИНТИ, 1973, № 7434-73; C. A., 1977, vol. 86, 190160.
42. Аскаров И. Р., Махсумов А. Г., Мирзабаев Э. А. — Узб. хим. журн., 1973, с. 4; РЖХим, 1974, 6Ж666 Деп.
43. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Федорова Л. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.
44. Katada T., Nishida M. et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 189.
45. Vublitz D. E., Harris G. H. — Ibid., 1965, vol. 4, p. 404.
46. Водопьянова А. Е., Лосев Ю. П., Паушкин Ю. М., Чибрикова Р. В. — ДАН БССР, 1977, т. 21, с. 611.
47. Наметкин Н. С., Гюрин В. Д., Муратов А. Н., Сидериду А. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2841.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в исследовании ферроценов центр тяжести (по количеству публикаций) начал перемещаться в область прикладных работ. Поиски практического использования ферроцена начались еще в 50-х годах, вскоре после открытия ферроцена. Первые исследования были посвящены антидетонационной активности ферроцена, а затем было широко изучено влияние ферроценов на процессы горения. Несколько позже стали проводиться работы по получению полимеров на основе ферроценов и по исследованию влияния ферроценов на свойства полимерных материалов и на процессы полимеризации.

В настоящее время имеется уже очень большое количество публикаций с рекомендациями по использованию ферроцена (более 1000), в том числе много патентов. Такая широта и обширность исследования прикладных свойств ферроцена обусловлены особенностями его физических и химических свойств — необычайно высокой для металлоорганического производного термической стабильностью, высоким давлением пара, низкой токсичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях, способностью образовать соединения с различной степенью валентного состояния железа при сохранении молекулярной структуры и, главное, богатством химических превращений.

Сведения об использовании ферроценов имеются в обзорах [1—8], но в них мало данных о применении производных ферроцена в синтетической органической химии, лабораторной практике, биологии и медицине. Вследствие расширения возможностей использования ферроцена имеются сообщения о производстве его в промышленных масштабах [9—11].

В данной главе анализируются работы по применению ферроцена и его производных в различных областях науки и техники. Сведения о промышленном использовании ферроцена взяты главным образом из патентной литературы, поэтому часто отсутствуют подробные описания процессов или недостаточно конкретизированы данные о применяемых соединениях.

Рассмотрены вопросы, касающиеся влияния ферроценов на процессы горения, стабилизации полимерных композиций и создания на основе ферроценов термостойких полимерных материалов, а также катализ соединениями ферроцена химических реакций и использования ферроценов в органической, аналитической и физической химии, биологии и фармакологии.

Для большинства производных ферроцена, прикладные свойства которых рассмотрены в обзоре, разработаны сравнительно несложные способы получения. Это открывает широкие возможности для использования их в промышленности и в научных исследованиях.

1. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

А. АНТИДЕТОНАЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Использование ферроцена и его производных в качестве антидетонационных добавок к топливам впервые определило промышленный интерес к этому соединению [10—12].

Несмотря на то что антидетонаторы уже потеряли свое первостепенное значение в скоростной авиации, поиски более эффективных и менее токсичных, чем тетраэтилсвинец, соединений продолжаются. Соединения железа по своей эффективности занимают одно из первых мест среди известных антидетонаторов [13]. Существует большое количество работ [14—27], в которых рекомендуется применять в качестве антидетонаторов ферроцен.

Сравнение эффективности различных присадок показало, что ферроцен как антидетонатор менее активен, чем тетраэтилсвинец [1, 28] и цимантрен [13]. Однако для бензинов, содержащих 40% и более ароматических углеводородов, ферроцен более эффективный антидетонатор, чем цимантрен [29]. Более высокая антидетонационная эффективность ферроцена по сравнению с тетраэтилсвинцом отмечена для моторного масла SAE-20 [19] и для автомобильного бензина с октановым числом 56 [30]. Пентакарбонилжелезо более эффективно, чем ферроцен, в системе изоктан—гептан, а в 100%-ном октане порядок эффективности обратный [31].

Как антидетонатор ферроцен наиболее эффективен в небольших концентрациях (0,2 г на 2 л топлива). Влияние ферроцена на свойства прямогонных бензинов более существенно, чем на свойства бензинов термического крекинга [32]. Наиболее восприимчивы к ферроцену как антидетонатору парафиновые углеводороды, наименее — ароматические [31]. Сернистые соединения, присутствующие в топливе, в большей степени снижают антидетонационную эффективность тетраалкилсвинца, чем ферроцена [33—35].

Широко известен ферроцен как синергист антидетонаторов [28, 36—39]. В сочетании с тетраэтилсвинцом ферроцен дает умеренное повышение октанового числа по исследовательскому методу и достаточное повышение октанового числа по моторному методу [37]. Высокая антидетонационная эффективность отмечена для смеси тетраэтилсвинца с ферроценом и циклопентадиенилнитрозилникелем [40], а также для смеси ферроцена с метилцимантеном [39]. Как синергист ферроцен эффективен в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила [38].

Исследована также антидетонационная эффективность производных ферроцена. В качестве антидетонаторов было предложено использовать продукты конденсации ферроцена с альдегидами [41, 42], винилферроцен [43], оксиалкилферроцены [44], циклопентенилферроцен [45], кремнийзамещенные ферроцены [46, 47], алкил- и арилферроцены [22, 23, 48—55], ацетиленовые эфиры *n*-ферроценилфенола [56, 57], карбоциклические производные (ферроценофаны) [58—61], различные фосфорсодержащие соединения ферроцена [62], ацил-, галоген- и азотсодержащие производные [55] и др. Большинство производных ферроцена обладают более высоким антидетонационным эффектом, чем сам ферроцен [55], однако наиболее эффективные среди них $(\text{FcCH}_2\text{NMe}_3)^+\text{J}^-$, $\text{FcCOCH}=\text{CHFc}$, $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ -*p*, где $\text{X}=\text{Cl}$, F), к сожалению, слабо растворимы в бензинах. В работе [13] указано, что введение алкильных радикалов в циклопентадиенильное кольцо несколько снижает антидетонационную эффективность присадок по сравнению с незамещенным ферроценом.

Изучение механизма действия различных присадок на антидетонационные свойства топлив показало [63, 64], что в условиях флеш-фотолиза ферроцен в отличие от тетраэтилсвинца незначительно влияет на время индукционного периода и, следовательно, не препятствует автовоспламенению в предпламенных газовых реакциях. Однако условия типа флеш-фотолиза не воспроизводят условий в двигателях с искровым зажиганием: изучение предпламенных реакций в двигателях позволило сделать вывод [31], что ферроцен, как и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в предпламенных реакциях понижает образование формальдегида и метанола, увеличивает границы холодного пламени и уменьшает его интенсивность. Считают, что ферроцен действует по гетерогенному механизму, согласно которому в индукционный период в результате распада антидетонатора образуются ультрадисперсные частицы; при этом эффект инги-

бирования в основном сводится к дезактивации радикальных соединений в предпламенной зоне горения на активных поверхностях образующихся частиц, что препятствует образованию перекисных соединений [49, 65].

Значительным препятствием для использования ферроцена в двигателях внутреннего сгорания является вызываемый им износ поршня двигателя [30, 36, 37, 66, 67], что связано с образованием окислов железа. Использование ферроцена совместно с тетраэтилсвинцом приводит к меньшему износу, а в сочетании с соединениями фосфора — к повышенному износу [51]. Введение в молекулу ферроцена галогена или азота снижает образование осадков в камере сгорания [55]. Снижение коррозии наблюдается при использовании ферроцена вместе с фенолами, фенилендиаминами [68], эфирами полиэтанол-амина и жирных кислот [69].

Б. УЛУЧШЕНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ МАСЕЛ И ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Добавление ферроцена и его производных к моторным маслам и дизельным топливам улучшает некоторые характеристики процесса их горения [70]. Отмечено улучшение работы свечей зажигания [71], увеличение сопротивления минеральных масел к нагрузке [72], в частности уменьшение износа подшипников при работе высокомоощных двигателей, повышение устойчивости смазок к окислению [73, 74] и повышение термической устойчивости топлива JP-5 [75].

Для уменьшения износа двигателя, вызываемого отложением неорганических соединений железа, к маслу одновременно с ферроценом добавляют 0,1—5 % солей металлов органических кислот [71] или органических соединений кремния, фосфора, бора и мышьяка [76—78].

В. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНА НА ПРОЦЕССЫ ДЫМО- И НАГАРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ТОПЛИВ И НА ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА

О влиянии примесей на склонность к дымообразованию при горении органических соединений в литературе имеется мало данных [79]. Одной из наиболее эффективных добавок, снижающих величину дымообразования, является ферроцен, промотирующий почти бездымное горение органических соединений [9, 12, 21, 80—83]. Показано, что добавление 0,02 вес. % ферроцена увеличивает допустимую высоту пламени бензола с 8,4 до 8,9 мм, топлива JP-4 — с 16,1 до 21,7 мм, 100%-ного каталитически крекированного топлива № 2 — с 7,3 до 9,1 мм.

Отложение нагара при работе нефтяной горелки высокого давления уменьшается на 75 % при добавлении 0,05 % ферроцена. В 50-миллиметровой камере сгорания реактивного двигателя количество нагара уменьшается с 255 до 220 мг в присутствии 0,001 % ферроцена, а добавление 0,01 % ферроцена практически полностью снимает отложение нагара [79]. Установлено, что введение небольших количеств ферроцена (до 0,025 вес. %) в топлива газотурбинных двигателей снижает общую эмиссию частиц в выхлопных газах на 64 % при работе в условиях высоких давлений [84].

В работе [85] рассмотрены вопросы использования присадок, снижающих дымность выхлопа, высокотемпературную коррозию, вызываемую наличием в топливах следов металлов, и низкотемпературную коррозию, связанную с образованием в продуктах сгорания топлив окислов серы и кислот. Металлоорганические соединения, в частности соединения ферроцена, эффективны в качестве добавок к авиационным и печным топливам, газойлям и остаточным топливам.

При введении алкилферроценов в углеводородные топлива типа Т-1 и в дизельное летнее топливо вес нагара снижается в 2—3 раза по сравнению

с топливом без присадок [32, 86, 87]. Добавки к топливам в количестве 0,001—0,2 %, состоящие на 10—50 % из ферроцена, увеличивают на 13 % мощность двигателя при постоянной величине дымообразования по сравнению с использованием топлив без добавок [88]. Отмечено повышение полноты сгорания жидких и твердых топлив при введении органических соединений железа, в том числе ферроцена [89]. Добавление присадки (в количестве 0,02—1 %), состоящей из смеси ферроцена и сульфоната триэтаноламина (1 : 1), уменьшает количество выхлопных газов, образующихся при горении дизельных топлив [90].

Для предотвращения образования дыма и зольных отложений при сгорании реактивных топлив предлагается вводить в последние *трет*-амилферроцен в присутствии аммонийных солей, солей щелочноземельных металлов и карбоновых кислот, сульфонов и алкилфенилсульфидов [91].

Изучено влияние ферроцена, добавляемого к топливу с целью уменьшения дымления, на характер эмиссии при определении содержания органических компонентов в выхлопных газах при работе авиационных газотурбинных двигателей [92]. Побочным эффектом применения ферроцена является повышение содержания в выхлопе парафиновых и ароматических углеводородов [92].

Установлено, что применяемый в газогенераторах в качестве топлива пропилнитрат разлагается с образованием CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂, CH₄ и до 0,223 мол. % углерода, причем только добавка ферроцена (до 0,05 %) и CCl₄ (до 0,1 %) предотвращает отложение углерода [93].

Введение ферроцена позволяет увеличить эффективность горения газовых топлив без использования избытка воздуха, снижая или даже полностью предотвращая образование углерода. Количество ферроцена, добавляемого в топливо в парах или в растворе, зависит от природы газа и колеблется в пределах 0,05—5 вес. % [94].

Добавка ферроцена в топлива позволяет снизить количество окиси углерода, окислов азота и оксида серы(IV) в выхлопных газах. Изучение влияния различных антидетонаторов на концентрацию окиси углерода в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания показало, что тетраэтилсвинец и экстралин не влияют на содержание CO, а ферроцен и цимантрен в количествах 0,5—1 г/кг приводят к его снижению [95]. Для уменьшения содержания окислов азота ферроцен вводят в жидкое топливо в количестве 0,03—0,6 % [96, 97]. Для уменьшения дымообразования и выделения SO₂ при сжигании угля в пылевидном состоянии в топках котлов предлагается вводить в угольную пыль ферроцен или его алкилпроизводные в виде их растворов в жидком топливе; расход присадки не превышает 0,017 кг на 1 т угля [98].

Изучен механизм действия ферроцена на процессы понижения дымообразования [67, 99]. Ферроцен увеличивает скорость дожига частиц углерода, образующихся при неполном сгорании топлива в диффузном пламени, действуя как катализатор их окисления и понижая температуру их вспышки. При этом он значительно уменьшает высоту некопящего пламени бензинов и дизельных топлив. Одновременно он увеличивает площадь поверхности частиц сажи путем понижения их размера. При сгорании жидкого распыляемого топлива в камере постоянного объема ферроцен понижает период дожига и увеличивает максимальное давление горения. Совместный эффект всех этих факторов заключается в понижении образования смола и в более полном сгорании топлива. Механизм каталитического действия ферроцена заключается в том, что при высоких температурах атомы металла, образующиеся в очень активном состоянии в результате термораспада молекулы ферроцена, активируют протекающие процессы.

Как добавка, снижающая дымообразование, ферроцен является наиболее эффективным среди других изученных металлоорганических соединений [99].

Практическому использованию ферроцена в качестве добавки для снижения эмиссии окиси углерода и углеводорода при работе двигателей препятствует образование продуктов окисления железа [66].

Для повышения качества углей применяют термообработку последних железорганическими соединениями, в том числе производными ферроцена. В результате взаимодействия добавок с примесями, содержащимися в углях (пирит и золаобразующие минералы), снижается сернистость и зольность, повышается теплота сгорания и улучшается способность к магнитной сепарации примесей из угля [100, 101].

Было исследовано влияние ферроцена на процесс получения углерода из ацетилена [102]. При 700 °С первичным эффектом добавки ферроцена является усиление разложения ацетилена и образование углерода, что, возможно, связано с синтезом свободного циклопентадиена. Образовавшаяся в первые моменты твердая фаза из частиц металлического железа и сажи в дальнейшем способствует снижению общего количества углерода. В присутствии ферроцена продукты разложения ацетилена обогащены водородом и обеднены бензолом.

Одновременно ферроцен катализирует образование углерода из окиси углерода при реакции термического разложения окиси углерода в жидких углеводородах: выход углерода в гексадекане в присутствии ферроцена при 430 °С достигает 89% [103].

Добавление ферроцена к различным полимерным материалам (полиэтилену, полистиролу, ненасыщенным полиэфирам, полиуретанам) примерно в 10 раз снижает количество сажи, образующейся при горении [104]. Полистирольные формы для отливки металла, содержащие до 3% ферроцена, обладают пониженной способностью к разрушению и позволяют получать отливки с хорошей поверхностью, не покрытой копотью [105, 106]. Добавление производных ферроцена, в частности пентафторбензоилферроцена, в количестве 1% к смазочно-охлаждающей жидкости для холодной обработки металлов давлением повышает термостабильность композиции и снижает образование продуктов коксования, что позволяет уменьшить усилие обработки и улучшить качество поверхности изделий из алюминиевого сплава Д16 [107]. Введение соединений ферроцена в смазочно-охлаждающую жидкость одновременно позволяет повысить износостойкость инструмента в 2,5—3 раза без снижения производительности обработки [108].

Для снижения дымообразования ферроцен добавляют в термопластичные формовочные композиции на основе полифениленоксида и полистирола [109], в клей-расплавы на основе парафинового воска [110], а также в каучуки [111]. Подавление процесса дымообразования наблюдается также при горении в присутствии ферроцена пенополиуретана [112, 113], поливиниловых спиртов [114, 115], поливинилхлорида [114—125] и поливинилиденхлорида [122]; в последнем случае полимерные композиции обладают также повышенной огнестойкостью [114, 115, 116, 118].

При исследовании дымообразования в процессе горения полистирола и сополимеров на его основе было установлено, что среди других соединений железа ферроцен является наиболее эффективной присадкой, снижающей дымообразование в отсутствие антипирена [126].

Изучение механизма снижения дымообразования при горении поливинилхлорида в присутствии ферроцена показало [125], что в количестве менее 1,5% ферроцен значительно увеличивает количество низкомолекулярных летучих продуктов и количество бензола, выделяющегося при горении. Ферроцен существенно снижает дымовыделение только при температурах выше 500 °С, а при 400 °С увеличивает количество дыма. Предполагают, что определяющую роль в механизме подавления дымообразования играет не сам ферроцен, а продукты его разложения, в частности α -окись железа.

Введение ферроцена в восковые композиции позволяет добиться полного исчезновения копоти при их горении [127], а при добавлении к керосину существенно повышает высоту некоптящего пламени [128].

В обзоре [129] приведены данные по соединениям ферроцена — ингибиторам дымовыделения.

Г. КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Для решения задач управления горением твердых ракетных топлив (ТРТ) существуют различные подходы, к которым, с одной стороны, относятся применение новых высокоактивных основных компонентов, таких, как окислители и связующие, с другой стороны, введение в ТРТ относительно небольших количеств добавок (катализаторов, отвердителей и т. д.), существенно изменяющих характеристики многокомпонентных систем [130]. Возможности применения ферроцена и его соединений как в первом, так и во втором случае рассмотрены в целом ряде обзоров и оригинальных статей [11, 131—135].

Описано использование в качестве катализаторов горения ТРТ самого ферроцена [136—142]; алкилферроценов [137, 143], в частности бутилферроцена [11, 131, 135, 144—149], диметилферроцена [150], многоядерных жидких алкилферроценов [151—155], 1,3-диферроценилбутена [156—158], соединений диферроценилметанового ряда [159]; производных с полярными группами: эпоксиалкилферроценов [160, 161], 2-ферроценилтетрагидрофурана [162, 163], несимметричных диновых производных ферроцена [164], предельных и непредельных моно- и диолов ферроценового ряда [155, 165—168] (в том числе биядерных [168—170]), эфиров ферроценилкарбинолов [171], кислот, изоцианатов и изонитрилов [155, 165, 169], солей ферроценсульфокислот [172], производных ферроцена с карборанами [173—175], производных барбитуровой кислоты [176], ферроценсодержащих пирролидинов и пиримидинов [177, 178], триферроценилметилперхлората [179].

Бутилферроцен рассматривают как стандартный металлоорганический катализатор горения ТРТ [11, 130, 131]. При совершенствовании металлоорганических добавок для повышения скорости горения ТРТ учитывают такие факторы, как понижение склонности добавок к миграции и сублимации из заряда, а также стремление получить добавки многофункционального действия, которые не только будут повышать скорость горения, но и улучшать другие свойства ТРТ. Например, жидкие производные ферроцена одновременно являются пластификаторами [155]. Уже упомянутый пирролидинилметилферроцен в количестве 5% не только в 2 раза повышает скорость горения ТРТ, но и одновременно, сорбируясь на поверхности кристаллов окислителя, повышает адгезию между связующим и окислителем [177]. Эпоксиалкилферроцены повышают скорость горения, а также обладают низкой мигрирующей способностью и одновременно являются отвердителями горючесвязующего компонента — полибутадиена [160, 161]. Ускорителями полимеризации и отвердителями полиуретановых смол являются ферроцен и некоторые его производные [139, 141]. Совместное введение ферроцена, его производных и полисилоксановых смол, например фенилалкилсилоксановых, дает синергический эффект [138, 140]. Объединение в одной молекуле нескольких каталитически активных групп — ферроценовой и карборановой — также приводит к увеличению скорости горения [173—175]: скорость горения перхлората аммония со связующим на основе полибутадиена с карбоксильными группами в присутствии 5 вес. % 1-изопропенил-2-ферроцепоилкарборана при разных давлениях повышается в 1,5—2 раза [130].

Основным окислителем, используемым в ТРТ, является перхлорат аммония. Поскольку для этих целей можно использовать и другие перхлораты [130], то перхлоратные производные ферроцена можно рассматривать

как весьма перспективные катализаторы горения смесевых составов [179, 180].

Эффективным является введение в состав ТРТ в качестве связующего компонента полимеров и сополимеров ферроцена, которые являются одновременно и катализатором горения, причем эффективность ферроценовых сополимеров выше, чем обычных железных катализаторов бутилферроцена и Fe_2O_3 при введении одинакового количества железа [181]. Для этих целей используются полимеры ферроценилметанового ряда [182], полиамиды и полиэфиры ферроценкарбоновых кислот [131, 183, 184], полиэфиры ферроценовых гликолей [185, 186], гомополимеры ферроценилбутадиена [187] и его сополимеры с бутадиеном [188, 189], сополимеры бутадиена с винилферроценом [181, 190—194] и с другими неопределенными соединениями ферроцена (например, с изопропенилферроценом, 1-ферроценилбутадиеном [195, 196], ферроценилметакрилатами [197, 201]), сополимеры изопрена и хлоропрена с неопределенными соединениями ферроцена (с 1-ферроценилбутадиеном, ферроценилметакрилатами) [196, 202], сополимеры изопрена с винилферроценом [203], продукты конденсации ферроценилтиолов и ненасыщенных форполимеров (полибутадиена с концевыми ОН-группами или сополимеров бутадиена с активированными олефинами) [204].

Каталитическая эффективность полимеров по мере увеличения их текучести повышается [131]. Механические свойства ТРТ, содержащих в качестве связующего сополимеры ферроцена, в частности сополимеры бутадиена и 1,1'-бис-(α -оксипутенил)ферроцена, улучшаются по сравнению с использованием жидкого бутилферроцена [166]. Частичная замена углеводородного связующего сополимером винилферроцена и бутадиена, содержащим концевые гидроксильные и карбоксильные группы, приводит к повышению скорости горения на 20% и более [191, 194].

В работе [205] показано, что скорость горения смесей перхлората аммония с полиметилметакрилатом при давлении 3—80 атм увеличивается на 20—40% в присутствии соединений железа, в частности ферроцена. Эффективность действия соединений ферроцена на скорость горения модельных составов (на основе перхлората аммония и полистирола) значительно возрастает при введении в состав смеси теплопроводящих элементов [206]. Изучение детонационных характеристик перхлората аммония в присутствии различных добавок показало, что только система перхлорат аммония—бутилферроцен обладает склонностью к переходу горения в детонацию [207]. Рейнекат ферроцена взаимодействует с перхлоратом калия с положительным тепловым эффектом, увеличивая скорость его горения [208]. Активность рейнеката ферроцена в отношении высокотемпературного разложения чистого перхлората аммония наивысшая среди других изученных металлосодержащих катализаторов [209]. Однако для системы перхлорат аммония—полистирол соль ферроцена является менее эффективным катализатором, чем Fe_2O_3 .

Для установления механизма горения твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония с добавлением металлоорганических соединений исследовано горение газовых смесей, по составу близких к продуктам разложения твердых ракетных топлив, в присутствии соединений железа (в паровом состоянии) в качестве катализаторов горения [210]. Ферроцен является более эффективным катализатором горения смеси $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + 3\text{N}_2$, чем ацетилацетон и ацетилацетонат железа; при добавлении к смеси метана ферроцен не оказывает каталитического влияния на горение; скорость горения самого метана в присутствии 1—3% ферроцена снижается на 20—30% и более.

В качестве самовоспламеняющихся присадок к ракетным топливам используют углеводородные композиции с дымящей азотной кислотой и производными ферроцена (этилферроцен, аминоферроцен, ацилферроцены, *n*-дифенил-, *n*-оксифенил- и *n*-хлорфенилферроцены) [211—213]. При добавлении к топливу JP-4, содержащему более 25% ферроцена или его производ-

ных, 17—30 % дымящей азотной кислоты композиция самовоспламеняется [214]; при меньшем содержании производных ферроцена наблюдается лишь энергичное образование дыма без самовоспламенения. В состав самовоспламеняющихся ТРТ на основе триаминогуанидинцианида входят ферроцен и другие металлоцены [215].

Д. ТЕРМИТНЫЕ СМЕСИ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

Присутствие ферроцена и его алкилпроизводных способствует повышению горючих и воспламеняющих свойств термитных смесей, используемых в пиротехнике [216]. Смесь, состоящая из 1 ч. алюминия и окиси железа (в соотношении 25,2 : 74,8), 1 ч. азотнокислого бария, 1 ч. магния и 1 ч. алкилферроцена, вызывает воспламенение и полное сгорание толуола. При отсутствии соединений ферроцена воспламенения не происходит.

На основе ферроцена и его производных, порошкообразного алюминия, активированного угля и перхлората аммония разработан состав, пригодный для сожжения разливов нефтепродуктов на поверхности океана и пропитанных водой деревоматериалов и более эффективный, чем напалм и дефолианты [217, 218]. Описана также содержащая ферроцен композиция, пригодная для удаления масел и нефти с поверхности воды [219].

Для получения взрывчатых составов с улучшенными характеристиками предлагается использовать ферроцен и его производные в сочетании с неорганическими нитратами ртути, церия и меди [220]. Изменяя соотношение неорганического нитрата и ферроцена от 1 : 1 до 20 : 1, можно в широком диапазоне варьировать характеристики получаемых пиротехнических и взрывчатых составов.

Описаны высокоэффективные пиротехнические составы на основе полиолефинов, обладающие высокой химической и механической устойчивостью и содержащие различные соединения переходных металлов, в том числе ферроцен [221].

В состав пиротехнической рецептуры для зеленого огня с целью уменьшения дымности пламени предложено вводить до 0,25 % ферроцена [222].

Введение ферроцена в полистирол (можно на стадии мономера) позволяет получить легкосгораемые композиции, которые могут быть использованы в качестве упаковочного материала [223].

Е. ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В некоторых сочетаниях ферроцен снижает горючие свойства полимерных материалов. Например, добавление ферроцена и его ацилпроизводных к хлорированному полистиролу приводит к образованию системы, горение которой полностью прекращается после удаления пламени (при отсутствии ферроцена происходит полное сгорание) [224]. Подобные трудногорящие композиции получают пропитыванием водной суспензией ферроцена хлорированного полистирола или сополимера стирола и винильных соединений с хлорорганическими соединениями. Содержание хлора в массе составляет менее 2 вес. %, а соединений ферроцена — 0,05—0,5 вес. % (обычно содержание хлора в противопожарных композициях такого рода составляет 20 вес. %, что существенно влияет на их механические свойства) [225, 226].

В некоторых случаях соединения ферроцена (например, диэтилферроцен) являются эффективными и нетоксичными добавками к известным огнетушащим средствам, в частности к тетрафтордибромэтану [227], особенно при поверхностном тушении [228]. Аналогичным образом добавление производных ферроцена значительно повышает огнестойкость полиэфирных [229], поликарбонатных [230] и поливинилхлоридных композиций [115, 116, 118, 131, 231—233], сополимеров хлорированного стирола, акрилонитрила и полибутадиена [234], сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида [232],

полиэтилена [235], а также полимеров, содержащих нитрильные или сложноэфирные группы [236].

Термопластичные полимеры, обладающие самогасящими свойствами (время гашения до 4 сек.), получают полимеризацией неопределенных мономеров, например метилметакрилата [237] или стирола и его сополимеров [238], в присутствии перекисных инициаторов, вспенивающих агентов и 0,05—5 вес. % ферроцена. Среди широкого класса изученных металлоорганических ингибиторов горения производные ферроцена по своей эффективности занимают очень высокое место [239, 240]. Эффективность ферроцена как пламягасящей добавки в 10 раз превышает действие Sb_2O_3 [116]. В то же время ферроцен не оказывает влияния на скорость горения поливинилспиртовых композиций [115].

В ряде случаев при горении поливинилхлоридных композиций в присутствии ферроценов отмечалось понижение дымообразования и снижение количества образующегося хлористого водорода [110, 115, 116, 118, 131].

II. ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе кратко описаны свойства полимеров, полученных на основе ферроценов, и изменение свойств различных полимерных материалов при добавке соединений ферроцена (ингибирование термической и термоокислительной деструкции, фотостабилизация и др.). Кроме того, в этом разделе рассматриваются ферроцены как катализаторы полимеризации.

А. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНОВ

Соединения ферроцена способны к образованию полимеров двух основных типов в зависимости от структуры макроцепи, а именно: ферроцен может находиться в боковой цепи полимера и может входить в основное звено макромолекулы; в последнем случае ферроценовая система является составной частью цепи сопряжения полимера. Полимеры первого типа образуются в основном из монофункциональных производных ферроцена, полимеры второго типа — из дифункциональных производных. Кроме того, полимеры обоих типов, а также полимеры разветвленных и сшитых структур образуются часто в реакциях поликонденсации и полирекомбинации самого ферроцена и некоторых его производных. Методы введения ферроцена в полимерную цепь, основные классы полимеров на основе ферроцена и их свойства изложены в ряде обзоров (см., например, [2, 3, 5, 6, 241—253]). В монографии [241] описаны кремнийорганические полимеры ферроцена. В большинстве обзоров [2, 5, 6, 244, 247—252] рассмотрены также потенциальные области применения ферроценовых полимеров. Этот класс соединений, подобно самому ферроцену и его мономерным соединениям, может служить в качестве катализаторов горения и антиоксидантов, а также защищать от УФ-радиации. Преимуществами ферроценовых полимеров по сравнению с ферроценом являются более низкая летучесть и высокая термостойкость.

а. Термостабильные полимеры на основе ферроцена

Термостабильные полимеры на основе ферроцена получают межфазной полимеризацией, полирекомбинацией или поликонденсацией, однако препятствием к их применению часто является их неудовлетворительная механическая прочность вследствие образования низкомолекулярных соедине-

ний (в среднем молекулярный вес полимеров на основе ферроцена составляет 1000—2000, иногда достигает 3000) [254—257]. Для достижения соответствующих механических свойств требуются полимеры с молекулярным весом до 10 000. Возможность синтеза высокомолекулярных элементоорганических полимеров на основе ферроцена недавно была продемонстрирована на примере прививки ферроценовых групп к готовым макромолекулам — взаимодействием поливинилхлорида с ферроцениллитием. Количество вводимого железа составляет 6%, что соответствует введению одной молекулы ферроцена на каждые 5—6 звеньев поливинилхлорида. Заметного дегидрохлорирования при этом не наблюдается [258].

Введение ферроценовой структуры в цепь полиизопрена (путем сополимеризации ферроценилацетилена с изопреном в присутствии комплексного катализатора триизобутилалюминий—четыреххлористый титан) значительно повышает термическую стабильность полимера [259]. Сополимеры на основе этилена, обладающие повышенной термостойкостью, получают сополимеризацией с винилферроценом [260, 261]. Сам поливинилферроцен устойчив до температуры 240 °C [262]. Для повышения термостойкости сополимеров в смесь алкенилферроцена с олефиновыми или диеновыми мономерами вводят алкенилкарборан [263, 264].

Температура стеклования сополимеров бутадиена возрастает на 100° (с 200 до 300 K) при введении в сополимер винилферроцена в количестве 0,4 мольных долей [265]. Аналогичным образом повышается температура стеклования хлорсодержащих полимеров (поливинилхлорида, хлорированных полиэтиленов, полиэтихлоргидрина) при введении ферроцена в полимерную цепь реакцией Фриделя—Крафтса [266].

Термостабильность сополимеров акрилоилферроцена со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом на 50—100 °C выше термостабильности исходных органических полимеров, не содержащих ферроцена, однако при введении ферроцена в цепь полиметилметакрилата термостабильность последнего снижается [267, 268].

Полимеры, стабильные до 300 °C, получены на основе *n*-ферроценилфенилацетилена [269] и полимерных оснований Шиффа, продуктов конденсации алифатических и ароматических диаминов и 1,1'-дикарбонильных производных ферроцена [270]; в последнем случае потеря в весе полимера при 700 °C составляет 50—70%.

Полимеры на основе ферроценилакрилата и ферроценилметакрилата обладают повышенной когезионной плотностью, и их температура стеклования значительно выше температуры стеклования органических акрилатов и метилметакрилатов [271].

Смешанные полимеры на основе ферроцена и других металлоорганических соединений, сохраняющие хорошие механические свойства до 900—1000 °F, описаны в работах [272, 273]. Ряд работ в области термостойких полимеров на основе ферроцена рассмотрен в обзоре [250].

Поликонденсация ферроцена с альдегидами и кетонами в диметилформамиде под действием кислот Льюиса приводит к полимерам, обладающим высокой термоокислительной стабильностью при 160—175 °C, термостойкостью под нагрузкой 5 кг/см² до 120 °C и имеющим хорошие пленкообразующие и физико-механические свойства [274]. Пленкообразующими свойствами обладают также ферроценосодержащие полихиноксалины [275] и продукты взаимодействия ферроцена с ксиленилгликолем в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или эфирата трехфтористого бора [276].

Сополимеризация ферроцена с диальдегидами (терефталевым альдегидом, 1,1'-диформилферроценом) приводит к термостойким полимерам, которые могут быть использованы для получения армированных композиций [277, 278]. Комплексы полиферроценилена с 1,3,5-бензолтрисульфонила хлоридом и 1,1'-бис-(хлорсульфонил)ферроценом используются в качестве прослаивающей смолы для тканей, усиленных углеродными и кварцевыми

волоконнами [279]. Модификацией полиэтилентерефталата бифункциональными производными ферроцена получены полимеры с высокой термо- и светостойкостью [280].

Для синтеза эпоксидных смол применяют амины ферроценового ряда, в частности 1,1'-бис-(α -аминоэтил- или аминобензил)ферроцен [281]. На основе 1,1'-бис-(α -оксиэтил)ферроцена получены полужесткие пенополиуретаны, содержащие до 27% ферроцена и обладающие повышенной термоокислительной стабильностью [282]. Сополимеры винилферроцена с хлорпреном входят в состав синтетических резин [43]. Термостойкие до 300—400 °С волокнообразующие полимеры получают сополимеризацией 3,3-диаминобензида или 1,2,4,5-тетрааминобензола с ферроценборной кислотой [283]. Покртия специального назначения, устойчивые к действию высоких температур и радиации, получают на основе продуктов взаимодействия ферроцена с 3-окси- или 3-алкоксифталидами [284].

В результате химической модификации волокон и пленок соединениями ферроцена образуются ферроценсодержащие волокна, пленки и изделия из них с ценными специфическими свойствами. Так, капроновое волокно, обработанное ферроценальдегидом в присутствии фосфорной кислоты, в 3 раза устойчивее к термоокислительной деструкции, чем исходное [285]. Поливинилспиртовые волокна, модифицированные смолой — продуктом конденсации диацетилферроцена с формальдегидом в присутствии соды, приобретают устойчивость к действию горячей воды [286]. Поливинилспиртовые волокна или изделия из них, обладающие электронообменными свойствами, полупроводимостью, каталитической активностью и повышенной стойкостью к радиации при сохранении термостойкости, получают нанесением на них ферроценальдегида, солей 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и N-ферроценпилалина [287, 288]. Повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции по сравнению с обычными волокнами обладают ферроценсодержащие ацетилцеллюлозные волокна [289]. Полимерные волокна, модифицированные ферроценом, обладают повышенной усталостной прочностью и эластичностью [289—292]. Полиэтилентерефталат, модифицированный 0,1—0,5% ферроцендикарбоновой кислоты [293] или 0,04—0,07% диацетилферроцена [294], может быть использован для получения волокон с высокой светостойкостью и повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции.

6. Электрические и магнитные свойства соединений ферроцена

и создание на их основе полупроводниковых материалов

Магнитные и электрические свойства ферроценсодержащих полимеров довольно широко изучены (см., например, [287, 295—304]). Этой теме посвящено также несколько специальных обзоров [250, 305, 306]. Проведенные исследования показали, что полимеры ферроцена с системой сопряженных связей являются высокоомными полупроводниками со значениями проводимости при 50 °С равными 10^{-7} — 10^{-12} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [299]. Наличие у полимеров электрических свойств, характерных для полупроводниковых материалов, позволяет использовать их в электронных схемах, требующих высокоомных сопротивлений. Зависимость электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер. Довольно крутой ход кривой проводимости для некоторых полимеров, в частности полученных реакцией полирекомбинации, и высокие температуры плавления почти всех исследованных соединений дают основание полагать, что полимеры на основе ферроцена могут быть использованы для работы при высоких температурах [301].

Электрические и магнитные свойства полупроводников на основе ферроцена можно варьировать в определенных пределах регулированием химического строения полимерных соединений и изменением условий их синтеза.

Полупроводниковыми свойствами обладают полиферроценилацетилены [307—310], полиферроценилнитрилы [304, 311], полиазофенилферроцены [300], пирополимеры, образующиеся при термообработке β -ферроценилхлоракролеина [295], продукты поликонденсации амида ферроценкарбоновой кислоты с альдегидами [312], кетонов ферроценового ряда и самого ферроцена с алифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами [299, 301, 313, 314], ненасыщенными альдегидами [315] и хлорангидридами дикарбоновых кислот [316], продукты конденсации 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с ферроцендикарбоновой кислотой [317], сополимеры глицидилферроцена с бутилметакрилатом, модифицированные ферроценсодержащими вторичными аминами [318], полимеры, полученные в результате реакции полирекомбинации (термической обработки в присутствии органических перекисей) ферроцена и алкилферроценов и их совместной полирекомбинации с другими ароматическими системами (дифенилом, нафталином и его производными, азобензолом, аминоароматическими соединениями и т. д.) [299, 301—303, 319], полиферроценноксиды титана, $[\text{Cr}_2\text{Ti}-\text{ON}=\text{CR}-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-\text{CR}=\text{N}-\text{O}]_n$, [320] и т. д.

Проводниковые и полупроводниковые полимерные композиции получены путем вулканизации системы на основе хлоропренового каучука в присутствии ферроцена [321]. Полимеры со специфическими электромагнитными свойствами могут быть синтезированы на основе N-замещенных аминометилферроценов [322].

Смешанные ферроцен—ферроцениевые соединения проявляют свойства, которые не являются суммой свойств отдельно ферроцена и иона ферроцена; например, кристаллическая проводимость пикрата наполовину окисленного диферроценила на 6 порядков выше, чем проводимость его отдельных компонентов [323, 324], что позволяет изменять электрические свойства ферроценов частичным окислением этих соединений до полимеров со смешанной валентностью железа. Такие полупроводниковые полимеры на основе ферроценов со смешанной валентностью описаны для комплексов поливинилферроцена, полиферроценилацетилена, полиферроценилметакрилата с иодом, тетрацианхинодиметаном, дихлордицианхиноном [271, 325—327]. Отмечено, что исходные неокисленные полимеры являются изоляторами, однако после частичного окисления все они приобретают свойства полупроводников.

Получены сополимеры винилферроцена с N-винилкарбазолом и выделены их комплексы с переносом заряда с 2,5,7-тринитро-9-флуореном (по звеньям винилкарбазола) и полисоли с различным содержанием $\text{Fe}(2+)$ и $\text{Fe}(3+)$, образующиеся при окислении сополимеров дихлордицианхиноном или ортохлоранилом [248, 328]. Изучение электро- и фотопроводимости этих комплексов показало, что повышение содержания винилферроцена и $\text{Fe}(3+)$ приводит к повышению электропроводности, однако они перестают быть фотопроводниками. Возрастание проводимости с повышением количества окисленного железа в полимере найдено также для комплексов тетрацианхинодиметана с сополимерами стирола и 3-винил-*бис*-фульвалендижелеза [327, 329].

Полиэтинилферроцен при нагревании с различными газами (NH_3 , CO , CO_2 , SO_2 , парами воды, акролеином, этиленом и обычным лабораторным воздухом) образуют комплексы с переносом заряда, что приводит к изменению их удельного сопротивления. Это явление предлагается использовать для создания системы предупредительной пожарной сигнализации [330, 331].

Металоорганические полупроводниковые материалы предложено получать также на основе мономерных производных ферроцена — продуктов окисления ферроцена иодом (полииодиды ферроцениа) [332], тетрахлорили дибром-*n*-дифенохиноном [333], 1,6-*бис*-(*n*-ферроценилфенокси)гекса-2,4-диином [334], а также на основе комплекса декаметилферроцена с *бис*-(7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметаном) [335].

Полимерные пленки толщиной 0,5—2 мк, полученные в результате медленного электрического разряда в присутствии ферроцена и его производных при 1 мм рт. ст. и температуре менее 200 °С, имеют проводимость 10^{-13} Мом/см и являются новым типом полупроводниковых органических материалов. Скорость образования пленки у винилферроцена выше, чем у самого ферроцена, а при 60 °С составляет 300 г/квт·ч. Механизм полимеризации ферроцена при получении пленок существенно отличается от механизма образования пленок для других металлоорганических соединений и связан, вероятно, с образованием ферроцений-катиона [336].

Ферромагнитные полимеры на основе ферроцена получены нагреванием сополимеров ферроцена с *n*-метоксibenзальдегидом до 300 °С с последующим медленным охлаждением [337]. Полимеры могут быть использованы в магнитных запоминающих устройствах, магнитных лентах для звукозаписи и самозаписывающих устройствах и в качестве материалов для магнитного экранирования.

Придание магнитных свойств хлопчатобумажным нитям было осуществлено пропиткой их бензольным раствором ферроцена [338]. Волокнообразующие ферроценсодержащие полимеры, обладающие электропроводящими свойствами, получены на основе продуктов поликонденсации ферроцена с альдегидами и кетонами в присутствии кислот Льюиса [291, 292, 339]; волокна образуются при прядении в воду растворов полимера в диметилформамиде [339]. Такие полимеры предлагается использовать при создании различных магнитных материалов: магнитных ловушек, магнитных копировальных материалов, магнитных герметиков и экранирующих устройств [340].

В работе [341] рассматриваются возможные пути синтеза высокотемпературных макромолекулярных сверхпроводников на основе полимерных металлоценов, в которых циклопентадиенильные кольца входят в систему плоских конденсированных ароматических систем.

Краткий обзор ферроценовых полимеров, которые могут быть использованы в качестве полупроводниковых материалов, дан в работах [342, 343].

в. Полимеры-диэлектрики

Ферроцен является диамагнитным соединением, и его введение в полимерные композиции (на основе полиэтилена и его сополимеров) позволяет получить полимерные смолы, используемые в качестве электроизоляционных материалов [344—348].

Полиферроценилены, в которых ферроценовые группы непосредственно связаны между собой, и полиалканоферроцены, в которых отсутствует система сопряженных связей между ферроценовыми ядрами, также являются диэлектриками. Наблюдаемые ранее аномальные магнитные свойства таких полимеров (наличие сигнала в спектре ЭПР и положительная магнитная восприимчивость) [296, 349] обусловлены наличием парамагнитных и ферромагнитных примесей; тщательно очищенные образцы полимеров обоих типов при комнатной температуре являются диамагнитными; при 77 К диамагнетизм сохраняется, а при температуре жидкого гелия наблюдается слабый парамагнетизм [297]. Изучены диэлектрические свойства пленок полимеризованного в плазме ферроцена [350].

На основе полиэтилена (или его сополимеров) и продуктов конденсации ферроцена с альдегидами и кетонами были созданы композиции, обладающие хорошими электроизоляционными свойствами [351—357]: диэлектрическая проницаемость смол в присутствии полимеров ферроцена может быть повышена примерно в 1,5—2,5 раза [351—353, 357].

Описана электроизоляционная композиция на основе полимеров-диэлектриков типа полиолефинов, содержащая ферроцен и силоксановые олигомеры [358], которую предлагается использовать в кабельной промышлен-

ности. Ферроцен захватывает и дезактивирует электроны и повышает диэлектрические свойства таких полиолефинов, а силоксановый олигомер мигрирует в пустоты и/или дефекты [359]. Предложено вводить также в композицию 8-оксихинолин, который является ловушкой для ионов металлов [359].

г. Редокс-полимеры на основе ферроцена

Окислительно-восстановительные свойства ферроцена и его производных подробно рассмотрены в гл. 4.

Способность ферроцена легко, быстро и обратимо окисляться до ферроцений-катиона и относительно высокая устойчивость обеих форм валентного состояния железа делают возможным создание на основе полимеров и сополимеров ферроцена нового типа окислительно-восстановительных смол (редокс-полимеров) [360, 361]. Особенности окислительно-восстановительных свойств ферроценовых полимеров, способы их получения, кинетические и статистические характеристики рассмотрены в работе [362].

Специальными опытами было показано, что ферроцен в полимерах сохраняет способность обратимо окисляться до ферроцения [363]. В полимерах — продуктах конденсации ферроцена с метилэтилкетон и фталевым ангидридом — может быть окислено в первом случае не более 60% и во втором — не более 45% ферроцепильных групп [364]. При этом некоторые полимеры на основе ферроцена нестабильны к окислению в условиях титрования и частично разрушаются, например сульфированный поливинилферроцен при титровании сульфатом церия [365], или полимеры, полученные конденсацией ацетилферроцена с фталевым ангидридом в присутствии безводного хлористого цинка при температурах 150—200 °C, при титровании хлористым железом [363].

Поливинилферроцен не обладает ионообменными свойствами, но в окисленной форме полимер становится потенциальным анионообменником [361]. В то же время полимер, полученный диазотированием ферроцена полистирол-диазопиевой солью, имеет кажущийся нормальный потенциал 0,415 в и емкость ~5,4 мэкв/г [366]; полимер, подобно поливинилферроцену, не проявляет катионообменных свойств, но имеет свойства анионообменника, при этом его анионообменная емкость в значительной степени зависит от типа аниона [361].

Ферроценовые смолы полистирольного типа были использованы как редокс-титранты для оксидиметрического определения Fe(III) в специальных высоколегированных сталях, содержащих до 70% железа и хром, никель и ниобий [367]. Описаны также окислительно-восстановительные свойства сополимеров глицидилметакрилата с бутилметакрилатом, модифицированным ферроценосодержащими вторичными аминами [318].

Окислительно-восстановительную способность ферроценосодержащих смол можно изменять в широких пределах введением в мономерное звено различных заместителей.

Обсуждается возможность использования окислительно-восстановительных ионитов на основе поливинилферроцена в химической металлургии [368]. Существенным недостатком электронообменных материалов на основе ферроценовых полимеров является малая химическая устойчивость ферроцениевых групп [363, 369].

Б. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФЕРРОЦЕНОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В зависимости от целевого назначения стабилизаторы полимерных композиций подразделяются на антиоксиданты, термостабилизаторы и фотостабилизаторы [370]. Поскольку одни и те же стабилизирующие добавки могут одновременно выполнять разные функции, указанное деление достаточно

условно. Ниже рассмотрено влияние производных ферроцена на стабилизацию различных полимерных композиций в зависимости от вида стабилизируемых материалов и условий их эксплуатации.

а. Ингибирование термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов

Ферроцен и некоторые его производные проявляют ингибирующее действие при реакциях термораспада и окисления различных полимерных материалов.

Поскольку термодеструкция каучука протекает через стадию образования и распада перекисей, в качестве модельной реакции для определения ингибирующего действия различных добавок на процессы деструкции каучуков была изучена кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола в присутствии ферроценсодержащих полимеров [287, 371]. Было обнаружено, что полимер — продукт взаимодействия ацетилферроцена с двууглекислым аммонием — препятствует распаду гидроперекиси не менее эффективно, чем применяемый в настоящее время антиокислитель неозон-Д, а также препятствует деструкции каучука на стадии вальцевания в гораздо большей степени, чем неозон-Д, что позволяет получать пленки с хорошими механическими свойствами [371].

Наиболее широко изучено влияние производных ферроцена на процессы термической деструкции полиэтилена [372—380]. Изучено действие ферроцена и *n*-ферроцениланилина на кинетику термической деструкции полиэтилена высокого давления при температурах 300—400 °С в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) [374—376, 378]. В данном интервале температур оба соединения заметно тормозят термический распад полиэтилена при концентрациях 0,5 вес. %.

Ферроцен — более эффективный ингибитор деструкции, чем *n*-ферроцениланилин. На начальных стадиях процесса (до 1 часа) ферроцен практически не влияет на кинетику распада, а *n*-ферроцениланилин несколько ускоряет разрыв цепи и выделение летучих продуктов реакции, т. е. частично является инициатором реакции. На более поздних стадиях термораспада (более 1 часа) характер влияния обоих соединений одинаков: уменьшается разрыв цепи и полностью тормозится выделение газообразных продуктов. Полное ингибирование выделения летучих продуктов наступает тем раньше, чем выше температура опыта.

Ингибиторы деструкции во время процесса распадаются до неферромагнитного мелкодисперсного железа; распад индуцируется макрорадикалами, возникающими в системе на начальных стадиях деструкции. Вероятно, эффект ингибирования процесса обусловлен действием циклопентадиена (продукта распада исходного ингибитора), так как чистый циклопентадиен — наиболее эффективный ингибитор термораспада полиэтилена.

Ферроцен и некоторые его производные (ацетилферроцен, 1,1'-диацетилферроцен, 1,1'-диэтилферроцен, 1,1'-дипропилферроцен, α -оксиэтилферроцен и кетоксим ацетилферроцена) оказывают ингибирующее влияние на процессы термической и термоокислительной деструкции полиэтилена низкого давления марки 4070J [377, 380] и марки 210 [381]. Ферроцен и ацетилферроцен ингибируют термостарение полиэтилена низкого давления в меньшей степени, чем известный антиокислитель сантонокс, в то время как диацетилферроцен при концентрации 1% по эффективности превышает действие последнего [377].

Полимерные композиции, обладающие высокой степенью сшивки и не деструктурируемые при вулканизации, получают путем вулканизации полиолефинов, в частности полиэтилена высокого давления, под действием органической перекиси в присутствии ферроцена [382].

Термостабилизаторами композиций на основе полиэтилена и его сополимеров являются также *n*-метоксibenзоилферроцен, бензоилированный метилферроцен [372], β -оксинитрилы ферроцена [373] и продукты конденсации ферроцена с *n*-метоксibenзальдегидом [383, 384].

Изучены процессы теплового, озонного и атмосферного старения резин на основе СКИ-3 в присутствии производных ферроцена с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями [385, 386]. Стабилизирующая эффективность ферроценсодержащих соединений зависит от их летучести, совместимости с каучуком и природы заместителей, присутствующих в ферроценовом ядре. Исследованные добавки ингибируют процессы старения протекторных резин, по менее эффективно, чем известные промышленные стабилизаторы. Наиболее эффективными среди изученных производных ферроцена оказался дикетоксим диацетилферроцена.

Антиоксидантами полифениловых эфиров, используемых в качестве гидравлических жидкостей, являются различные арилферроцены (фенилферроцен, 3-бифенилферроцен, фенилтиоферроцен, феноксиферроцен и т. д.) [387—389].

Термическую стабилизацию полиамидов на основе диангидрида 3,4-дикарбокси-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафталиниантарной кислоты и первичных аминов осуществляют добавкой ферроцена или бензоилферроцена (0,25—2,5 вес. % от концентрации растворов полиамидов в инертных растворах). Формованные изделия на основе стабилизированных полиамидов обладают повышенной прочностью на разрыв и изгиб [390].

Термостабилизирующей добавкой к эпоксидным смолам является поливинилферроцен [391]. Разработан способ стабилизации капронового волокна растворами ферроцена [392, 393]. Алкилпроизводные ферроцена [1,1'-диэтилферроцен, бис-(1,1'-диэтилферроценил)метал] являются ингибиторами термостарения полимеров [153, 394]. Антиоксидантами каучуков и пластмасс являются полиферроценилметаны [395].

Эффективный в качестве ингибитора окисления силиконовых жидкостей ферроцен в то же время снижает термоокислительную стабильность масел МАС-35 и эфира пентаэритритового спирта [396].

Оловоорганические производные ферроцена, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{Fc})_2$ и $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOFc})_2$, являются термостабилизаторами старения поливинилхлорида, однако их стабилизирующие свойства невысоки вследствие нестабильности самих соединений ферроцена [397].

6. Фотостабилизация полимерных материалов и защита от высокоэнергетических излучений

Полимерные материалы под действием света через некоторое время изменяют свои физико-химические свойства: теряют эластичность, механическую прочность, меняют окраску и т. д. Основным процессом, вызывающим изменение свойств полимеров, является фотохимическая реакция в макромолекулярной цепи. Особенно сильное воздействие оказывают лучи УФ-спектра, лежащие в диапазоне 290—400 нм. Соединения ферроцена являются наиболее эффективным средством фотостабилизации среди известных в настоящее время промышленных адсорберов [398]. В качестве светостабилизаторов полимерных материалов предлагалось использовать алкилферроцены и их карбонильные производные [153, 399—401], 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)-пропан [402], диацетилферроцен [294], α -оксизтилферроцен [403], ди-(*n*-аминофенил)диэтилферроцен [404], восстановленные ферроценсодержащие α -непредельные кетоны [405], оксим [406] и гидразон [407] ацетилферроцена, ароматические азометины ферроцена [408, 409], ферроцендикарбоновую кислоту [293] и нитрилы ферроценкарбоновых кислот [410], продукты конденсации ферроцена с карбонильными соединениями [182, 411, 412], полихлорированные ферроцены [413], моно- и дизамещенные ферроцены,

содержащие гетероциклические группы (арилтиазолил, арилоксазолил, арилимидазолил), непосредственно связанные с циклопентадиенильным кольцом или удаленные от него алкильными или арильными заместителями [414, 415], полиферроценилэтилакрилат и полиферроценилэтилметакрилат [416]. Кремнийорганические производные ферроцена, особенно ферроценилзамещенные органополисилоксаны, помимо высокой термоокислительной стабильности обладают также высокой устойчивостью к действию УФ-излучения и используются как поглотители солнечной радиации [46, 417—423].

Высокой термо- и светостойкостью обладают волокна из полиэтилен-терефталата, модифицированные ферроцендикарбоновой кислотой [293, 424, 425] или диацетилферроценом [294]. В сополимерах винилферроцена с *n*-винилбензофеноном звенья ферроцена, статистически распределенные между светочувствительными блоками бензофенона, сильно ингибируют фотохимические реакции [426].

Среди широкого класса изученных производных ферроцена наиболее устойчивыми к действию УФ-радиации оказались (*n*-ацетофенил)ферроцен [427], бензоилферроцен и (2-оксибензоил)ферроцен [398, 400, 427—431], причем моно- и дибензоилферроцены почти не меняются при облучении. Производные ферроцена снижают поглощение солнечной радиации в зависимости от применяемых смол в 30—5000 раз. Очень высокой эффективностью обладает 2-оксибензоилферроцен в меламиноалкидных смолах.

Изучено окисление пленок полиэтилена высокого давления под действием УФ-лучей и в процессе старения в аппарате искусственной погоды в зависимости от структуры ферроценсодержащих ароматических азометинов как ингибиторов старения; наиболее эффективными оказались соединения, которые в орто- и пара-положениях содержали ОП-группы [409].

Добавление к полиэтиленовым пленкам толщиной 0,12—0,14 мм 0,2—1,3% бензоилферроцена или *n*-метоксибензоилферроцена увеличивает их прочность на 30—35% и эластичность на 25—30% по сравнению с нестабилизированными пленками. Измерения проводились после экспозиции под действием УФ-радиации в течение 100 час. при 25 °С. Сшивание в пленках при этом не наблюдается. Нестабилизированные пленки в этих же условиях сшиваются на 24% [400].

Покрытие поверхности полимерных пленок на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена, полистирола и т. д.) слоем ферроцена (10%-ный раствор в хлористом метиле) примерно в 2,5 раза повышает устойчивость пленок к действию УФ-света: модифицированные пленки ломаются через 76 час. облучения, без ферроцена стабильность пленки составляет 28 час. [432]. Описана также стабилизация изотактического полипропилена производными ферроцена [433] и композиций на основе полиэтилена (*N*-ферроценилметил)ариламинами [434], полимерами ферроцена с бензальдегидом [435], β -ферроценил- β -оксифенилпропионитридом, α -окси- α -фенилпентадиилферроценом и др. [410]. Модификация поверхности твердых полимерных пленок была осуществлена путем взаимодействия ферроцена с растворами полидиенов и галогенированных полиолефинов в условиях реакции Фриделя—Крафта [436]; это привело к повышению фотоокислительного сопротивления полимеров.

Описаны покрытия на основе полиэтилена низкого давления марки 210, обладающие повышенной атмосферостойкостью в результате введения в него ферроцена; стабилизация достигнута путем смешивания ферроцена с порошком полиэтилена [381].

В отличие от обычных светостабилизаторов полиолефинов (производных бензофенона и резорцина), которые неспособны предотвратить окислительную деструкцию полимерных композиций, производные ферроцена действуют как светостабилизаторы и антиоксиданты одновременно. Наиболее эффективными ингибиторами процессов атмосферного старения полиэтилена низкого

и высокого давления являются n -ферроцениланилин и β -ферроценил- β -оксифенилпропионитрил [374, 437]. Известный фенольный антиоксидант n -оксифенилсалициламид оказывает усиливающий эффект на ингибирующие свойства этих производных ферроцена в отношении атмосферного и ускоренного старения полиэтилена [437, 438]; такие смеси обладают в 1,5—2 раза большей эффективностью, чем промышленный стабилизатор 2-окси-4-алкоксибензофенон [438]. Ферроцен, ацетилферроцен и 1,1'-диацетилферроцен также оказывают ингибирующее действие на УФ-старение полиэтилена низкого давления марки 4070Л, однако их эффективность несколько ниже, чем у известного стабилизатора бензона ОА [377].

Высокую эффективность в отношении атмосферного старения полиэтилена высокого давления показала смесь 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пропана (1%) с серосодержащим фенолом (0,25%), эффективность которой оказалась выше, чем эффективность бензона ОА [402].

Устойчивые на свету окрашенные пленки льняного масла, содержащие химически связанный ферроцен, получены путем введения в них винилферроцена: пленки не изменяются при экспозиции на воздухе в течение 6 месяцев [248, 439].

Защитная эффективность производных ферроцена на 1—3 порядка выше, чем вычислено [427]. Это свидетельствует о том, что механизм действия соединений ферроцена отличается от механизма действия обычных органических адсорбентов как внешних фильтров солнечной радиации. Высокую эффективность производных ферроцена можно объяснить сильным поглощением в области спектра, где поглощение и разложение полимеров наиболее велико — 3500—5000 Å. Кроме того, ферроцен может препятствовать разрушению полимера вследствие переноса энергии между полимером и адсорбентом [398, 430].

Соединения ферроцена обладают также повышенной устойчивостью к высокоэнергетическим электрическим, электромагнитным и радиоактивным излучениям¹ [153, 413, 415, 440—442], поэтому их используют в аппаратуре, предназначенной для работы с естественными и искусственными изотопами. Например, комплексы с переносом заряда на основе винилферроцена, ферроценилкарбинола, диацетилферроцена и др. с 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном и тетрацианэтиленом являются адсорбентами электромагнитной радиации в области 3500—6000 Å [433—445].

Термическим окислением поливинилферроцена при 380 °С в атмосфере O_2 под действием кислородной плазмы получены пленки Fe_xO_y [446], которые могут быть использованы в качестве полупрозрачных фотолитографических маскирующих покрытий. Для адсорбции электромагнитной радиации в области 3500—6000 Å в соответствующих оптических системах предложено использовать комплексы с переносом заряда винилферроцена и ферроценилкарбинола с дихлордицианобензохиноном [443].

Ингибиторами γ -радиационного старения полиэтилена являются различные соединения ферроцена, в том числе 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пропан [447], ферроцен, ацетилферроцен, 1,1'-диацетилферроцен, превосходящие по своей эффективности антирад пирокатехин [377]. Свето- и γ -адсорберами являются также диферроценилметановые полимеры [182], сополимеры ферроценилметакрилата с метилметакрилатом [448] и полимеры — продукты конденсации ферроцена с фурфуралем [449] и ацетилферроцена с изобутиленом [450].

Введение ферроценовых звеньев в цепь полиизобутилена в количестве от 0,5 до 3,1% повышает радиационную стойкость в 1,6 раза. Радиационная стойкость поливинилспиртовых волокон значительно повышается при пропитке свежесформованного или термостабилизированного волокна 5—18%-ным

¹ Введение 3,7% ферроцена в сополимер этинилферроцена с изопреном примерно в 1,5 раза повышает коэффициент стабильности полиизопрена при дозе облучения 50 Mrad [413].

раствором 1,1'-диацетилферроценформальдегидной смолы в ацетоне. Исходное волокно при дозе облучения 100 *Мрад* практически полностью теряет прочность, в то время как модифицированное сохраняет прочность до 25 *гс/текс* [451—453].

Повышенная устойчивость к УФ- и γ -излучениям отмечена также для поливинилспиртовых и вязкозных штапельных волокон, модифицированных аминометилированным и формилованным полиметиленферроцениленом [454], полиамидных волокон, модифицированных ферроценилальдегидом [455], и волокон из полиэтилентерефталата, модифицированных диметиловым эфиром 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [456]. Наряду с повышением радиационной устойчивости отмечено существенное улучшение адгезионных свойств модифицированного капронового волокна к резине из натурального каучука [455].

Препятствием к использованию производных ферроцена в покрытиях для предохранения от разрушающего влияния УФ-радиации является их яркая окраска, что приводит к повышенному поглощению солнечного излучения (но не к разрушению поверхности) и, как следствие, к излишнему нагреву поверхности. Поэтому для контроля температуры в покрытиях космических летательных аппаратов предлагается использовать производные осмоцена и рутеноцена, которые являются столь же эффективными поглотителями энергии УФ-лучей, но окрашены слабее [457].

Изучено также влияние γ -облучения на фотодеструкцию и длительное термическое старение полиэтилена в присутствии соединений ферроцена [261, 458, 459]. Для сополимеров этилена и винилферроцена при γ -облучении наблюдается замедление процесса окисления [261]. Излучение ^{60}Co с общей дозой 1—25 *Мрад* мало влияет на исходные механические свойства полиэтилена высокого давления в присутствии ферроцена или ферроценилкарбинолов, но в 2—2,5 раза снижает время облучения до разрушения образца [458].

в. Фотораспад полимерных материалов под действием производных ферроцена

Кроме фотостабилизирующего эффекта соединения ферроцена в определенных условиях оказывают ускоряющее влияние на фотодеструкцию полимерных материалов.

Устойчивость производных ферроцена к действию УФ-радиации снижается в присутствии галогенорганических соединений. Было найдено, что ферроцен несколько снижает температуру стеклования (с 363 до 361 °C) и время достижения максимальной температуры стеклования (с 7 до 6,5 час.) поливинилхлорида при УФ-облучении [460].

Введение ферроцена, алкил- или ацилферроценов в поливинилхлорид позволило создать композиции, легко разрушающиеся под действием света в условиях атмосферного старения [461—464]. Ускоренную деструкцию полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата вызывают путем покрытия их поверхности слоем поливинилиденхлорида, содержащего ферроцен [465]. Такие композиции могут быть использованы для производства быстро разрушающихся упаковочных материалов одноразового пользования.

Созданы также разлагающиеся под действием света композиции на основе полиэтилена, содержащие в качестве ускорителей фоторазрушения ферроцен [466—471], алкилферроцены [466], ферроценсодержащие кетоны [466, 467, 472], спирты [470—475] и халконы [476], оксим ацетилферроцена [473, 470]. Эти же соединения могут быть использованы как ускорители фоторазрушения других полиолефинов [466, 469], а также сополимеров олефинов с винилацетатом и акрилатами [466].

Совместное введение в полиэтиленовые пленки редоксайда и производных ферроцена приводит к значительному ускорению их разрушения: высоким фоторазрушающим эффектом в отношении полиэтиленовых пленок обладает

смесь, содержащая одновременно α -оксиэтилферроцен и редоксайд [474, 472].

Изучение закономерностей влияния соединений ферроцена на фотохимическую деструкцию полиэтилена показало, что при высоких концентрациях добавок соединения ферроцена ингибируют светостарение полимера, а при низких — ускоряют [475, 477]. Под действием УФ-облучения во влажной кислородсодержащей атмосфере ферроценовые ядра распадаются. При этом сенсibiliзирующее действие определяется продуктами окисления циклопентадиенильных колец, а стабилизирующее — экранирующим влиянием дисперсной фазы окиси (гидроокиси) $\text{Fe}(3+)$ [478]. Кроме того, ферроцен и его соединения катализируют процесс радикального распада гидроперекисных групп полиэтилена [474, 477].

В случае поливинилхлоридных пленок помимо ион-радикального разрушения цепи полимеров при УФ-облучении за счет окислительно-восстановительных реакций ферроцена с перекисями возможно также ускорение дегидрохлорирования ионами ферроценения, приводящее к ускорению процессов поперечного сшивания цепей [464].

Процесс ускорения фотораспада полимерных материалов под действием производных ферроцена сможет найти применение в сельском хозяйстве. Например, изучена возможность использования полиэтиленовых пленок, модифицированных соединениями ферроцена для мульчирования почвы при выращивании картофеля [475]. В условиях умеренно холодного климата пленка, содержащая 0,05—0,34% α -оксиалкилферроцена, разрушается на мелкие куски по всей поверхности в течение 3—3,5 месяцев. Увеличение количества ферроцена замедляет фотодеструкцию. В сухом и жарком климате процесс фотодеструкции протекает более активно. Экономический эффект от использования пленки, содержащей соединения ферроцена, при выращивании картофеля составляет 300 руб/га [475]. Исследование санитарно-химических свойств таких пленок показывает возможность их использования в пищевой промышленности для упаковки сухих продуктов [479]. Для упаковки жидких, особенно кислых, продуктов пленка, содержащая 0,05 — 0,1% α -оксиалкилферроцена, непригодна вследствие миграции последнего, а также продуктов его распада и выделения постороннего запаха.

г. Стабилизация полиорганосилоксановых жидкостей

Соединения ферроценового ряда являются новым классом эффективных термостабилизаторов и антиоксидантов полиорганосилоксанов и изделий из них (эластомеров, резин, силиконовых жидкостей).

Сам ферроцен и его органические производные (моно- и диацетилферроцен, ферроцендикарбоновая кислота) — достаточно эффективные антиоксиданты полиорганосилоксанов с алкильными, галогеналкильными, арильными и винильными заместителями [480—482]. Однако применение самого ферроцена ограничивается его высокой летучестью, а его органических производных — низкой растворимостью в полиорганосилоксанах. Было обнаружено, что введение в циклопентадиенильное кольцо ферроцена органосилил- и органосилоксанзаместителей приводит к улучшению совместимости стабилизаторов с органосилоксанами и повышению стабилизирующего эффекта.

В литературе имеется большое количество сообщений об антиокислительных свойствах кремнийорганических производных ферроцена, однако из-за отсутствия единой методики оценки эффективности соединений невозможно провести сравнительный анализ полученных результатов. Ниже описаны некоторые методы, которые использовались при определении эффективности действия различных производных ферроцена.

Стабилизирующие свойства органических производных ферроцена определялись по времени гелеобразования олигомеров при нагревании их в открытых стаканах [480—486]. Стабильность полиорганосилоксанов, моди-

фицированных *бис*-(диметилэтоксисилил)ферроценом, при 250 °C увеличивается в 800 раз для полиметилсилоксана (ПМС-100), более чем в 430 раз для полиметил- γ -трифторпропилсилоксана (ФС-169) и в 26 раз для полиметилфенилсилоксана (ФМ-1322-300) (фенил- α -нафтиламин повышает стабильность при 250 °C лишь в 8 раз [483]).

Пластины, изготовленные из полиметилсилоксанов с использованием кремниевой пыли в качестве наполнителя и 2% перекиси бензоила, при добавлении 0,1% дисилоксанилферроценов становятся очень устойчивыми к высокотемпературной обработке по сравнению с немодифицированными образцами [417, 418, 422].

В работах [487, 488] эффективность стабилизаторов определялась в стеклянной проточной установке путем барботирования очищенного воздуха в терморегулируемый сосуд с полидиметилсилоксановой жидкостью. Исследованные кремнийорганические производные ферроцена оказывают вполне заметное стабилизирующее действие на процесс термоокислительной деструкции, повышая начальную температуру окисления на 50—70 °C.

Эффективность стабилизирующего действия силлилферроценов определялась также по длительности периода индукции поглощения кислорода полиорганосилоксанами при нагревании на статической вакуумной установке [489, 490]. Была изучена термоокислительная деструкция полидиметилсилоксанов в присутствии следующих производных ферроцена: 1,1'-*бис*-(триметилсилил)ферроцена, 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена, 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена и 1,1'-*бис*-[диметил(диэтиламино)силил]-ферроцена. Указанные соединения оказывают ингибирующее действие не только на стадии иницирования, но и в период автокаталитического развития цепного процесса окисления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные силлилферроцены являются эффективными стабилизаторами при сравнительно высоких температурах (290—300 °C): при введении 1—2% 1,1'-*бис*-[диметил(диэтиламино)силил]ферроцена в некоторые полисилоксаны длительность периода индукции при 300 °C возрастает более чем в 100 раз.

Стабилизирующее действие антиоксидантов на основе кремнийсодержащих ферроценов сохраняется при введении в полиорганосилоксаны наполнителей (ZnO, TiO₂), в то время как ингибирующий эффект других антиоксидантов при этом, как правило, нивелируется.

Производные ферроцена оказывают также ингибирующее действие на процессы термораспада силоксановых цепей: в их присутствии степень деполимеризации олигодиметилсилоксана снижается в 2—6 раз [487]. Среди изученных соединений наиболее эффективен гептафторпропилферроценилметан (степень деструкции 9,7%). Эффективность гептафторпропилферроцена и *бис*-(триметилсилил)ферроцена примерно одинакова (степень деструкции 14%). Наименее эффективным оказался цианоферроцен, вдвое снижающий степень деструкции полимера.

Механизм ингибирования процесса деполимеризации силоксановых цепей производными ферроцена (и другими соединениями переходных металлов) можно представить как координационное взаимодействие ионов или атомов металла, образующихся при термораспаде молекул стабилизатора, с силоксановыми цепями [487]. В результате нарушается периодичность спиралевидной структуры цепи, что затрудняет образование промежуточного активированного комплекса. Возможно одновременное внедрение металла в силоксановую цепь, также приводящее к ингибированию процесса деполимеризации, который, по предположению авторов, и приводит к термоокислительной стабилизации полиорганосилоксанов за счет индукционных влияний атомов металла.

Кроме того, поскольку с повышением температуры происходит частичное разрушение присадок в результате прямого окисления самих ингибиторов, необходимо повышение их термической устойчивости [489, 490].

Кажущееся противоречие связано, вероятно, со сложным характером самого процесса термоокислительного старения полисилоксанов и действием ингибиторов на разных стадиях распада: с одной стороны, при термораспаде ингибитора повышается стабильность силоксановой цепи в результате внедрения в нее металла, с другой стороны, возможно торможение радикальных процессов термоокисления полимера за счет того, что соединения ферроцена в определенных условиях могут выступать в качестве эффективных поглотителей свободных радикалов [491, 492].

Для стабилизации полиорганосилоксанов предложено большое число моно- и дилсилпроизводных ферроцена, в которых атом кремния связан непосредственно с циклопентадиенильным кольцом. Это могут быть триорганосилсилпроизводные (триалкилсиллферроцены и триарилсиллферроцены) [481, 489, 493—499], производные, содержащие у атома кремния функциональные группы: окси- [500], алкокси- и ароксигруппы [483, 489, 496, 499, 501], амины [489, 502], галоген [494]. Термически более стабильными, чем триорганосиллферроцены, являются моно- и полиядерные силоксанилферроцены [503—505], в том числе имеющие мостиковые силоксановые группы между двумя циклопентадиенильными кольцами [483, 499]. Некоторые авторы считают [498], что стабилизирующее действие *бис*-(триалкилсилл)ферроценов является неожиданным, так как сам ферроцен не оказывает эффективного ингибирующего влияния на окисление низковязких диметилполисилоксанов.

В качестве стабилизаторов полиорганосилоксанов были предложены также производные ферроцена, в которых атом кремния отделен от циклопентадиенильного кольца цепочкой углеродных атомов: кремнийзамещенные кетоны ферроценового ряда [46, 417, 418, 422, 429], полученные из них при действии минеральных кислот ферроценилсилоксановые полимеры [421, 422], продукты восстановления кетогрупп кремнийкетонов до кремнийалкильных [46, 417, 418, 423, 429], кремнийзамещенные арилферроцены [420, 505, 506] и карбамоилферроцены [507, 508]. Введение углеводородного мостика между ферроценом и кремнием значительно повышает термическую устойчивость добавок и их совместимость с полиорганосилоксанами.

Замена атома кремния другими элементами IVB группы приводит к значительному снижению летучести и повышению стабилизирующего эффекта добавки [485, 486]. Изучен стабилизирующий эффект диферроценилдиалкил- (или диарил)силанов, -германов, -станнанов, -плюмбанов и полимеров, полученных взаимодействием дилитийферроцена с дифенилдихлорсиланом [440], а также тетраферроценильных производных элементов IVB группы [419].

Полиорганосилоксаны, стабилизированные кремнийорганическими производными ферроцена, используются в качестве смазочных масел, гидравлических жидкостей, которые могут работать при высоких и низких температурах [417, 423, 509], эластомеров, теплоносителей, изоляционных соединений для покрытий, смол, твердых каучуков. Для этих же целей могут быть использованы и сами кремнийполимеры на основе ферроцена. Некоторые из них хорошо смешиваются с различными наполнителями и эффективно используются в смесях с триаилоксисиланами и с ортосиликатами [505].

д. Пластичные смазки

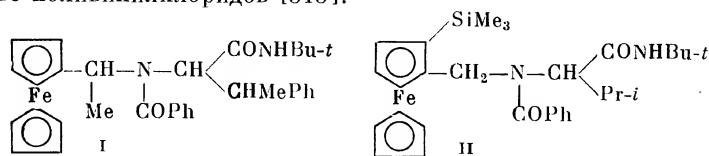
Ферроцен используют при получении пластичных смазок, загущенных глинами [510—512]. Для получения смазок с необходимыми вязкостными и вязкостно-температурными характеристиками используют в качестве разбавителей катионообменные минеральные глины типа монтмориллонита или бентонита вместо обычных гелеобразующих добавок для получения смазок-мыл. Для повышения термоокислительной и радиационной устойчивости таких глин в качестве органического катиона используются катионы ферроцена, бутил- и дипропилферроцена. Смазки на основе метилфенилсилоконо-

вого масла, в которых разбавителями служат полученные таким образом глины, имеют хорошую консистенцию при низкой температуре, высокую температуру каплепадения, низкий термический коэффициент вязкости, высокую термическую и термоокислительную устойчивость, высокое сопротивление к старению в условиях ионизирующей радиации [510, 511].

Кроме того, получены пластичные смазки, загущенные литиевыми мылами жирных кислот и углеводородами, где в качестве дисперсной среды применены полиалкилферроцены (продукты алкилирования ферроцена олефинами), которые значительно улучшают структурно-механические, противозносные свойства смазок, а также их коллоидную стабильность [512].

е. Другие примеры влияния ферроценов на свойства полимерных материалов

Перфторарил-, ацил- и алкилферроцены, используемые в качестве добавок к жидкостям и смазкам, улучшают их устойчивость к действию высоких температур, кислорода [513] и высокоэнергетической радиации [441]. Пропаргильовый эфир *n*-ферроценилфенола обладает пластифицирующими и стабилизирующими свойствами [514]. Аминокислоты типа I и II являются разбавителями и пластификаторами для различных лаков, в том числе на основе поливинилхлоридов [515].



Термореактивные лаки, поверхностные покрытия, пластикаты без наполнителя либо с порошкообразным или волокнистым наполнителем и другие композиции, приводящие к получению пластмасс с высокой термической и радиационной стабильностью, абляционными и электроизоляционными свойствами, получают конденсацией в растворе или в расплаве олигомерных ферроцениленов с ароматическими диальдегидами, в том числе с производными 1,1'-ферроцендиальдегида [516, 517].

Для модификации фенолформальдегидных смол частичками металла с целью придания им специфических электрических и магнитных свойств, а также устойчивости к действию радиации проводят конденсацию 1,1'-бис-(оксиметил)ферроцена с 2,4-бис-(оксиметил)фенолом [518]. Полимеры, содержащие эпоксигруппы (глицидилметакрилат или его сополимеры с виниловыми мономерами), при взаимодействии со вторичными аминами ферроценового ряда образуют продукты, пригодные для формования и обладающие окислительно-восстановительными и магнитными свойствами [519].

Введение ферроценилметиленовых полимеров в резины на основе фторированного каучука СКФ-32 приводит к повышению морозостойкости при сохранении прочностных свойств, к увеличению тепловой и химической стойкости резин [520].

Небольшие количества ферроцена в сополимере стирола с винилферроценом резко увеличивают адсорбцию полимера из растворов в хлороформе на пирогенных носителях SiO_2 , Al_2O_3 [521].

Добавки ферроцена улучшают фрикционные свойства композиции на основе эластомера бутадиен-стирольного сополимера, частично отвержденной смолы из масла скорлупы орехов кэшью, асбестового волокна и термостойких минеральных наполнителей [522]. Ферроцен, являясь катализатором дегидрирования, способствует карбонизации рабочей поверхности и уменьшает образование низкомолекулярных продуктов деструкции эластомера, снижающих коэффициент трения. Композиция обладает высокими и стабильными

фрикционными свойствами, износостойкостью и сравнительно мягким воздействием на материал контртела. Подобная композиция, используемая в железнодорожных тормозных колодках, существенно повышает тормозную силу по сравнению с немодифицированной композицией [523].

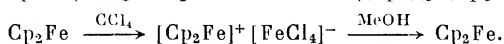
С целью повышения теплостойкости и прочности абразивного инструмента в массу для его изготовления на основе эпоксидной смолы предложено вводить фторсодержащий ферроценилкетон [524].

Изучалась способность к выветриванию ферроценсодержащих полимеров (сополимеров бутилакрилат—метакриловая кислота—стирол—винилферроцен), используемых для покрытия кедровых панелей. Найдено, что введение ферроцена в сополимер не влияет на сопротивление к коррозии под действием струи соли [525].

В. ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

а. Каталитическая система ферроцен—органический галогенид

Растворы ферроцена и его производных в галогенированных углеводородах при облучении УФ-светом [526—528] или γ -излучением [491, 529, 530] в результате фотохимического превращения дают тетрахлорферрат ферроцена, который, взаимодействуя с соединениями, содержащими подвижный водород (например, с метанолом), редуцирует ферроцен:



Эту реакцию используют в различных процессах. Например, она применяется для дозиметрии γ -лучей Co^{60} [531], поскольку величина радикального выхода при радиолизе CCl_4 , а следовательно, и количество образующейся соли ферроцена, зависит от дозы радиации. Ферроцен при этом интенсивно поглощает свободные радикалы, значительно понижая радиационный выход [491, 492].

Ферроцен, активированный галогенорганическими соединениями, содержащими группы CCl_3 и CBr_3 , является инициатором свободнорадикальной полимеризации ненасыщенных, главным образом акриловых, мономеров в растворе [532—543, 551]. В случае акрилонитрила возбудителем фотополимеризации может выступать сам ферроцен в отсутствие CCl_4 [544, 545]. При полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена получают полимеры с более высоким содержанием изотактических звеньев, чем в присутствии обычных радикальных инициаторов — перекиси бензоила и азодизобутиронитрила [546]. Механизм иницирования в этом случае включает образование комплекса с переносом заряда между ферроценом и четыреххлористым углеродом, который после поглощения кванта света диссоциирует, генерируя инициатор — радикал CCl_3 [545].

Добавление целлюлозы и хлористой меди в реакционную массу при полимеризации метилметакрилата увеличивает конверсию мономера [538, 547].

Скорость полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии системы полиферроценилметилметакрилат— CCl_4 выше, чем при использовании системы ферроцен— CCl_4 , вследствие ускоряющего влияния полимерной цепи катализатора [542, 548, 549]; реакция протекает даже в темноте [542, 548]. Каталитическим действием обладают также и другие полимеры ферроцена: поливинилферроцен [543, 550] и полиферроценилметилен [542].

Изучена фотоиндуцированная суспензионная и эмульсионная полимеризация метилметакрилата под действием иницирующей системы ферроцен— CCl_4 . При суспензионной полимеризации в воде скорость реакции повышается в присутствии аскорбиновой кислоты, восстанавливающей образующийся ион

ферроцена. Добавление эмульгатора — лаурилсульфата натрия — увеличивает скорость полимеризации, а цетилтриметиламмонийбромид оказывает противоположный эффект [552].

В обзоре [553] приводятся данные по применению системы ферроцен — CCl_4 для инициирования радикальной полимеризации винильных мономеров.

6. Полимеризация ненасыщенных соединений в условиях редокс-катализа

Полимеризация ненасыщенных соединений, катализируемая редокс-системами, значительно ускоряется в присутствии небольших количеств соединений металлов переменной валентности, в том числе соединений железа. Найдено, в частности, что ферроцен промотирует полимеризацию стирола в растворе под действием системы перекись бензоила—бензоин [554] и полимеризацию винилацетата в суспензии (с конверсией до 97%) под действием системы перекись бензоила—формальдегид—сульфоксидат натрия (ронгалит) [555]. Наблюдающийся процесс ускорения полимеризации значительно зависит от концентрации ферроцена в системе. Оптимальное соотношение компонентов в процессе полимеризации стирола составляет 0,013 ммоль ферроцена, 0,1 моля стирола и по 0,5 ммоль перекиси бензоила и бензоина [556]. Трибензоат железа и ацетилацетонат железа оказывают (в соответствующих концентрациях) аналогичный ускоряющий эффект, и это свидетельствует о том, что природа применяемого органического соединения железа не оказывает существенного влияния на скорость процесса инициирования. Однако ферроцен обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с другими соединениями железа.

Механизм процесса ускорения редокс-каталитической полимеризации в присутствии соединений металлов (редокс-катализ металлами) [556] может быть объяснен катализом с переносом заряда соединениями металлов, которые могут существовать в различных степенях валентности. При этом перекись бензоила вначале окисляет ферроцен до иона ферроения, одновременно образуя перекисные радикалы; далее под действием восстановителя из ферроений-катиона редуцируется ферроцен. В соответствии с предложенным механизмом один ферроцен не является катализатором полимеризации олефинов [554, 557]. В случае малоактивного стирола влияние ферроцена на полимеризацию под действием перекиси бензоила или азодиизобутиронитрила незначительно [558]. Наблюдаемый некоторый рост начальной скорости полимеризации стирола при 60 °C в присутствии винилферроцена связан с взаимодействием исходных мономеров; сам винилферроцен не увеличивает скорость инициирования [559]. В присутствии азодиизобутиронитрила указанные изменения скорости выражены еще слабее. В то же время ферроцен иницирует полимеризацию более активных мономеров, например метилвинилкетона [560] или метилметакрилата в растворах кетонов [557].

В противоположность предыдущим исследованиям в работе [561] впервые было показано, что полимеризация под действием перекисей может быть иницирована ферроценом и в отсутствие восстановителей. Установлено, что сам ферроцен является восстановителем в реакциях с перекисями ацилов, а в более сложных системах (перекись+галоформ и перекись+галоформ+олефин) образует свободные радикалы [562]. Среди других металлоценов и других соединений железа ферроцен — один из наиболее эффективных катализаторов разложения перекисей, например гидроперекиси кумила [563].

Были изучены полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата и сополимеризация полибутадиена со стиролом [556, 564, 565]. Ферроцен оказывает сильное иницирующее действие на процессы полимеризации и сополимеризации: в то время как в присутствии только перекиси бензоила при

комнатной температуре не наблюдается никакой экзотермической реакции в течение нескольких часов, в случае добавления ферроцена выделение тепла начинается через 1—2 часа. Ферроцен как ускоритель полимеризации акрилонитрила значительно превосходит по своей активности обычно используемый для этих же целей инициатор нафтенат кобальта [564]. Оптимальное соотношение перекиси бензоила и ферроцена в этом случае примерно такое же (35 : 1), как и в случае редокс-катализа металлами (перекись бензоила: бензоин : ферроцен = 38 : 38 : 1) [556].

Иницирующая активность системы перекись ациллауроила—ферроцен при полимеризации метилметакрилата аналогична активности системы перекись бензоила—диметиланилин [565].

Были изучены также процессы «отверждения» литевых смол — сополимеризация ненасыщенных полиэфирных и углеводородных смол с мономерами в присутствии системы органическая перекись—ферроцен [556, 561, 566—575].

При повышенных температурах перекись бензоила является достаточно эффективным катализатором отверждения полиэфирных смол (процесс горячего отверждения). Для отверждения ненасыщенных смол при более низких температурах необходимо присутствие инициаторов распада перекисей. В качестве таковых обычно используют соли кобальта для инициирования распада перекиси циклогексанона и амины, в частности диметиланилин, для распада перекиси бензоила [561]. Недостатком этих инициаторов является некоторое снижение их эффективности при понижении температуры, так что холодное отверждение рекомендуется проводить при температурах не ниже 15 °C.

Ценным практическим значением обнаруженного эффекта ускорения полимеризации в присутствии ферроцена является то, что система ферроцен—перекись бензоила во много раз активнее, например, для сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол со стиролом, чем применяемые до сих пор системы инициатор—ускоритель [564, 570, 575]. Это позволяет проводить процесс холодного отверждения полиэфирных и углеводородных смол в некоторых случаях при температуре ниже 0 °C [570, 575].

Каталитическая система ферроцен—перекись бензоила показала хорошие результаты в реакциях отверждения, т. е. сополимеризации при обычных температурах полиэфиров метакриловой [564, 570, 567, 576], адипиновой, фумаровой и фталевой кислот [567, 574, 577] и полибутадиена [564, 566, 568, 569, 578] с различными мономерами (стирол, дивинилбензол, метилметакрилат, диалкилфталат), а также с таким неактивным в отношении сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами мономером, как диметилакрилат триэтиленгликоля (в отличие от стирола, совершенно нетоксичного) [574]. В качестве инициатора низкотемпературного отверждения ненасыщенных полиэфиров на основе оксикалькированных *бис*-фенолов и этилендикарбоновой кислоты в присутствии перекиси бензоила была предложена смешанная система ферроцен—диметиланилин [571].

Производные ферроцена также ускоряют процессы отверждения ненасыщенных соединений. Активность производных ферроцена в реакциях отверждения ненасыщенных полиэфирных смол уменьшается в следующем ряду [556]:

1,1'-диметиленоксиферроцен > ферроцен > винилферроцен > 1,1'-*бис*-(α -окси-этил)ферроцен > ацетилферроцен > бензилферроцен > α -оксиэтилферроцен > оксиметилферроцен > *N,N*-*бис*-(ферроценилметил)анилин > 1,1'-диацетилферроцен > ферроценкарбоновая кислота.

Ферроцендикарбоновая кислота не оказывает никакого активирующего действия на процессы сополимеризации. Весьма активными катализаторами реак-

ции отверждения-сополимеризации являются ацетил- и оксиметилферроцены [564, 576, 579], а также эфиры ферроцендикарбоновой кислоты и непредельные производные ферроцена [580], причем последние позволяют проводить отверждение любых полиэфирных смол без применения повышенных температур.

Показана возможность быстрого отверждения полиэфирных смол при температурах ниже комнатной путем введения в основную цепь полимера соединений ферроцена на стадии образования ненасыщенного полиэфира. Были получены полиэтиленгликольфумараты и -адипинаты в присутствии моно- и дизамещенных ферроценов — кислот и их эфиров, спиртов, алкильных производных [574, 581—587], а также полиэтилентерефталаты в присутствии диацетилферроцена [588, 589], ферроцендикарбоновой кислоты [426, 589] и ее диметилового эфира [425, 589].

В отличие от известных типов ненасыщенных полиэфиров полиэфиры, содержащие ферроценовые ядра, могут быть отверждены при температурах 0 °C и ниже в присутствии различных перекисей, в том числе и жидких (например, перекиси метилэтилкетона, у которой температура инициирования на 20° ниже, чем у перекиси бензоила) [582, 585, 586, 590]. Для сравнения следует отметить, что холодное отверждение азотсодержащих полиэфиров протекает только в присутствии перекиси бензоила [582]. Отверждение ферроценсодержащих полиэфирных смол идет быстро, с экзотермическим эффектом, а полученные продукты обладают высокой термостойкостью и хорошими физико-механическими показателями [586].

Производные ферроцена применяются при синтезе полиэфиров в каталитических количествах (0,1—0,2 вес. %), что не сказывается на физико-химических свойствах образующихся полимеров. Кислоты и карбинолы ферроценового ряда не являются активными катализаторами процесса полиэтерификации [581], однако алкилферроцены и эфиры ферроцендикарбоновой кислоты в количествах 0,0005—0,005 молей на моль ненасыщенной кислоты оказывают каталитическое действие на полиэтерификацию дикарбоновых кислот с гликолями [426, 584, 585, 589]. При этом, в отличие от ранее применяемых катализаторов (*n*-толуолсульфокислоты и камфоросульфокислоты) [591], производные ферроцена лишены основных недостатков указанных соединений — отсутствуют побочные превращения исходных компонентов и конечных продуктов.

Применение ферроцена и его производных в качестве ускорителей дает возможность отверждать углеводородные смолы, не отличающиеся высокой реакционной способностью, в относительно малые промежутки времени, не прибегая к действию давления и высоких температур. Указанные свойства позволяют рекомендовать ферроценсодержащие ненасыщенные полиэфирные смолы в качестве связующих для получения стеклопластиков, электроизоляционных материалов и пропитанных компаундов [592]. На основе полиэфиров в присутствии инициирующей системы ферроцен—перекись бензоила были разработаны рецептуры клеев, способных быстро отверждаться на поверхности любых материалов [573—576]. Пресс-композиция с хорошей текучестью и стойкая к растрескиванию, полученная на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и винилферроцена, применяется для заполнения отверстий диаметром 1 мм в металлических вкладышах [593]. Устойчивая при хранении анаэробная композиция, способная к отверждению на поверхности кадмия, получена на основе олигокарбонатакрилата, ферроцена и перекиси бензоила [594]. Олигоэфиракрилат ТГМ-3, используемый в кожевенно-обувной промышленности, эффективно отверждается под действием облучения в присутствии ферроцена и его производных — винилферроцена и акрилоилферроцена [595].

в. Другие примеры процессов полимеризации, катализируемые производными ферроцена

Хелатные соединения металлов на основе β -дикетонных ферроцена являются инициаторами полимеризации стирола [596, 597]. Наиболее эффективными являются хелаты Fe(III) и Ni(II). Выход полистирола в присутствии хелатов Fe(III) (в количестве 0,5 вес. %) увеличивается в 3,2 раза.

1,1'-бис-(α -Оксиэтил)ферроцен и его эпоксипроизводное (1- α -оксиэтил-1'- α -метилметилэноглицидиловый эфир ферроцена) были использованы для отверждения новолачных смол [598, 599]. Образующиеся при этом продукты имеют высокую адгезию к стеклу, и термостабильность их несколько выше, чем обычных смол, отвержденных уротропином.

Разработаны композиции на основе эпоксидных смол, обладающие хорошими механическими и электротехническими свойствами [600—604]. В качестве отвердителей в этих композициях были применены ангидриды поликарбоновых кислот, а в качестве ускорителей отверждения — производные ферроцена в сочетании с различными хелатирующими агентами: фенолами [603, 604] и хинонами [600—604]. Отверждение некоторых эпоксидных смол протекает также в отсутствие ангидридов под действием соединений ферроцена и хинонов [605] или перекисей [606]. В качестве производных ферроцена при этом используют алкильные, циклоалкильные, арильные, ацильные, винильные, циано- и нитроферроцены.

Жидкофазная каталитическая полимеризация этилена с образованием линейных α -олефинов протекает под действием четырехкомпонентного катализатора, включающего алкильные производные алюминия, галогениды титана, монохлорированные в ядро алкилциклопентаны и ферроцен [607]. Аналогичная четырехкомпонентная система, включающая органические соединения алюминия, галогензамещенные уксусные кислоты, соединения ванадия и железа (в том числе ферроцен) и поверхностно-активные вещества анионного или неионного типа, является комплексным катализатором сополимеризации сопряженных диенов и сопряженных винильных соединений [608].

Литийорганические производные алкил- и арилферроценов в сочетании с аллилнатрием являются катализаторами полимеризации сопряженных диенов с образованием полимеров с контролируемым молекулярным весом (100 000—500 000), высокой степенью разветвления и хорошими технологическими свойствами [609, 610].

Производные ферроцена вводят в состав композиций на основе акрилатных мономеров, способных полимеризоваться с высокой скоростью в анаэробных условиях, но стабильных при хранении на воздухе, предназначенных для склеивания или герметизации материалов, не пропускающих воздух [611—613].

Ферроцен и его алкильные производные являются также катализаторами следующих процессов: получения пенополиуретанов на основе органополиизоцианатов и гликолей [614] или органических диизоцианатов и полигликолей [615], полимеризации диизоцианатов и отверждения полиуретанов с образованием полимеров пространственного строения, используемых в качестве пленок и покрытий с высоким пределом прочности при растяжении [616, 617] и в качестве специальных добавок при горении ракетных топлив, содержащих полибутadiены с концевыми гидроксильными группами [618], полимеризации и отверждения полиуретановой смолы в твердых ракетных топливах [141], получения полимеров с изоциануратными кольцами в цепи [619], вулканизации серосодержащих резин [620] низкотемпературной вулканизации силиконовых гидрофобизаторов [621], вулканизации полиэтилена под действием гидроперекисей [622] и спонтанной термической полимеризации стирола в массе при 60,5 °C [623], стереорегулярной полимеризации α -олефинов и их сополимеров с другими мономерами в при-

сутствии алюминийорганических соединений [624], синтеза сетчатых полимеров полидеазотированием *бис*-дiazосоединений [625].

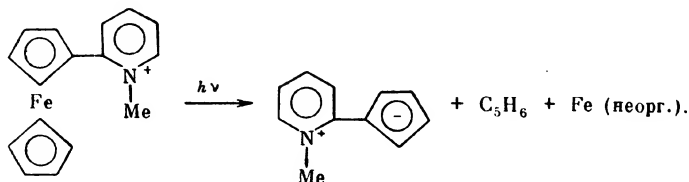
Однако ферроцен проявляет низкую активность как катализатор полимеризации β -пропиолактона; добавление дициклопентадиенилтитандихлорида увеличивает выход полимера [626]. Ферроценсодержащие полимеры, полученные термической полимеризацией α -хлор- β -формил-*n*-ферроценилстирола и *n*-ферроценилфенилацетилена, являются инициаторами окислительно-восстановительной полимеризации α -хлор- β -формил-*n*-бром- и α -хлор- β -формил-*n*-хлорстирола [627].

III. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЬВЕНОВ И ИЛИДОВ

Значительная устойчивость ферроцена по отношению к высокоэнергетическим излучениям хорошо известна в литературе [442]. В то же время в многочисленных работах было установлено, что некоторые производные ферроцена являются светочувствительными и при УФ-облучении претерпевают фотораспад [628, 629].

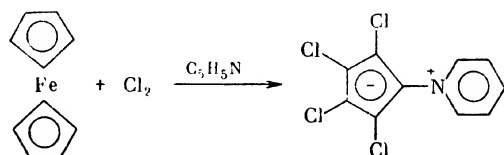
Легкоидущий фотолиз растворов производных ферроцена впервые наблюдали на примере иодметилата α -пиридилферроцена [630]:



В дальнейшем было показано, что эта реакция является общей для азотсодержащих ферроценов, содержащих атом азота в аммонийной форме: аналогично протекает фотолиз замещенных пиридилферроценов [631, 632] и хинолилферроценов [633], *N*-алкилированных аминокферроценов [634, 635], четвертичных солей аминокферроценов [633, 634]. Производные ферроцена с электрооакцепторными заместителями, например моно- и диацилферроцены, оксим ацетилферроцена, ферроценкарбоновые кислоты и их производные, 1,1'-ферроцендисульфокислота также претерпевают фотораспад в мягких условиях [634, 636—639]. Чрезвычайно легко протекает в кислой среде распад α -ферроценкарбинолов [640].

Во всех наблюдаемых случаях фотораспада необходимым условием протекания реакции является наличие целого или частичного положительного заряда на атоме, связанном непосредственно с циклопентадиенильным кольцом или отделенным от последнего системой сопряженных связей (винильной или фенильной, например, в катионах 1-ферроценил-2-(α -пиридил)этена или *n*-диметиламинофенилферроцена [635]).

Образование циклопентадиенилидов из ферроцена отмечено также при взаимодействии последнего с галогенирующими агентами (хлором, бромом, *N*-хлор- и *N*-бромсукцинимидом) в присутствии пиридина [641]:

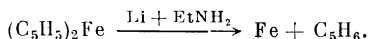


Влияние природы растворителя на квантовый выход продуктов фотолиза производных ферроцена и механизм фотолиза подробно обсуждены в работе [639].

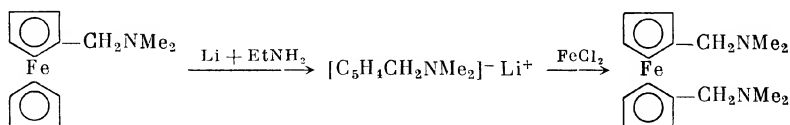
Реакции фотолиза протекают с образованием неорганического железа, циклопентадиена и иллада или фульвена с высокими выходами. Поэтому описанный процесс может быть использован для препаративного метода получения замещенных циклопентадиенилидов и фульвенов (последние образуются из ферроцилкарбинолов).

Б. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

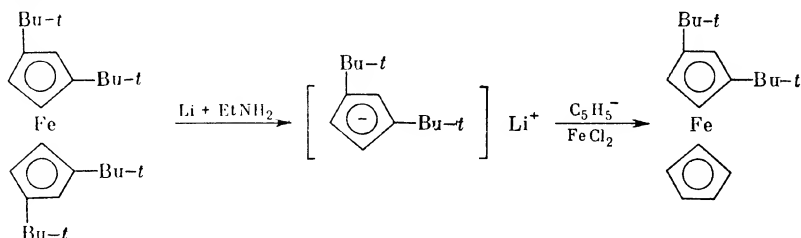
При действии на ферроцен щелочных металлов в аминах или жидком аммиаке происходит разрушение молекулы металлоцена до железа и свободного циклопентадиена. Лучшие результаты получены с литием в этиламине: за 4—6 мин. ферроцен разрушается на 73 % [642].



На основе этой реакции был разработан препаративный метод синтеза замещенных циклопентадиенов (в тех случаях, когда заместители устойчивы по отношению к восстановителям). Полученные соединения чаще всего без выделения используются для синтеза труднодоступных циклопентадиенильных производных других металлов. Таким путем впервые был получен 1,1'-бис-(N,N-диметиламинометил)ферроцен; выход диамина составил 15 % [643, 644]:



Аналогично были получены 1,1'-бис-(метокси)ферроцен [645, 646] и 1,3-ди(*трет*-бутил)ферроцен (выход 30 %) [647]:

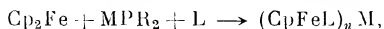


Описан также синтез солей 1,1'-диалкилкобальтоценния [648] и алкильных производных циклопентадиенилталлия [649] из 1,1'-диалкилферроценов.

Изомерный состав алкилциклопентадиенов, образующихся при восстановительном расщеплении 1,1'-диалкилферроценов, изучен в работе [650].

Описан распад молекулы ферроцена до металла под действием калия в жидком аммиаке [651].

Осуществлен синтез циклопентадиенилолефиновых комплексов железа восстановительным расщеплением ферроцена под действием фосфидов металлов MPR_2 в присутствии олефинов [652]:



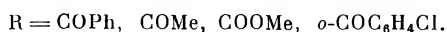
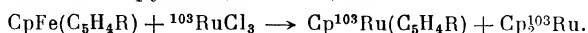
где L — это циклоокта-1,5-диен и бутадиеп; а M — это Li ($n=1$) и Zn ($n=2$).

При восстановлении моно- и дизамещенных ферроценов на ртутном электроде наблюдается одна или две волны, соответствующие одноэлектродным процессам, причем вторая, необратимая, волна соответствует распаду моле-

кулы ферроцена до соответствующих цикlopentadiенил-анионов [653, 654]. Эти реакции могут быть использованы для электросинтеза замещенных цикlopentadiенил-анионов и их последующего применения в синтезе цикlopentadiенильных соединений других переходных металлов.

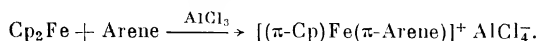
В. РЕАКЦИИ ОБМЕНА МЕТАЛЛА И ЛИГАНДОВ В МОЛЕКУЛЕ ФЕРРОЦЕНА

При термическом взаимодействии ферроцена и его производных с хлоридами рутения и осмия ($> 200^\circ\text{C}$) протекает обмен лиганда с образованием производных рутиноцена [655—659] и осмоцена [657]. Реакция описана и для радиоактивных солей рутения, в результате которой получают соединения меченого рутиноцена [660, 661]:



Аналогично, используя стероидные производные ферроцена, был осуществлен синтез рутиноцензамещенных стероидов с радиоактивной меткой [661]. Удельная активность стероидных продуктов в результате замены ^{55}Fe на ^{103}Ru повышается в 9—18 раз [659].

В 1963 г. была открыта реакция обмена цикlopentadiенильного кольца в молекуле ферроцена и его производных в присутствии хлористого алюминия на нейтральные ароматические молекулы с образованием катиона аренциклопентадиенилжелеза [662, 663]:



При этом замещению подвергается только одно цикlopentadiенильное кольцо. Получить диареновые комплексы железа таким путем не удалось. Реакция применима ко многим замещенным ферроценам и к серии ароматических соединений. В реакцию обмена с производными ферроцена вступают производные бензола с различными заместителями и большой круг других арен, в том числе полиядерных, включая арены с конденсированными ядрами. Применение производных ферроцена для получения аренциклопентадиенильных производных железа описано в обзорах [628, 629, 664, 665].

Замещение только одного кольца цикlopentadiена в ферроцене происходит также в результате расщепления связей в ферроцений-катионе β -дикетонами с образованием цикlopentadiенильных производных ферроцена с двумя хелатными лигандами [666].

В то же время при нагревании ферроцена с пиразолом и имидазолом происходит замещение обоих цикlopentadiенильных колец, приводящее к соединениям железа с гетероциклами типа координационных полимеров [667].

Исследование взаимодействия ферроцена с графитом при давлении 10—60 кбар и комнатной температуре показало, что при давлении 60 кбар образуются комплексы $\text{Fe}(0)$ —графит, в которых железо находится в межслоевых пространствах графита или на поверхности. Получение таких комплексов возможно в результате обмена цикlopentadiенильных лигандов в ферроцене на шестичленные циклы графита под действием высоких давлений и сдвиговых деформаций [668].

Г. КАТАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ФЕРРОЦЕНА

а. Катализ и ингибирование фотоиндуцированных реакций

Ферроцен является катализатором и одновременно ингибитором многих фотоиндуцированных реакций [669—671]. Краткий обзор по фотохимическим реакциям, протекающим с участием ферроцена, приведен в работе [672].

Ферроцен действует как гаситель возбужденных состояний молекул. В частности, он является гасителем синглетного состояния (т. е. флуоресценции) нафталина [673] (в том числе в сополимерах 2-винилнафталина с винилферроценом [674]) и других ароматических углеводородов [675], флуоресценции или фосфоресценции (в зависимости от условий опыта) диацетила [676, 677], флуоресценции 4-цианостильбенов [678], фосфоресценции трифенилена в полиметилметакрилате при 77 К [679], люминесценции бензола, *трис*-(бипиридил)рутения(II) и ионов уранила [680, 681], гасителем триплетных состояний метиленового голубого [682, 683] и полиароматических систем [684—690]. В этом смысле ферроцен ингибирует дальнейшие химические превращения возбужденных молекул, например фотодимеризацию аценафтилена [687, 690], фотовосстановление флуоренона триэтилмином [685], фотосенсибилизированную *цис*—*транс*-изомеризацию нитростильбенов [691, 692], фотометоксилирование метилового эфира пиридинкарбоновой кислоты [693], фотоизомеризацию (*транс*—*цис* и *цис*—*транс*) 4-цианостильбенов [678] и *экзо*-циклических двойных связей в биладиене и (*Z,Z,E*)-этиобиливердине [694], фотовосстановление бензофенона и поливинилбензофенона [695].

Константа скорости гашения триплетных состояний молекул ферроценом в спирте меняется от $(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^7$ для тетрацена ($10\,250\text{ см}^{-1}$) до $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^9\text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ для трифенилена ($23\,800\text{ см}^{-1}$). Нижний триплетный уровень ферроцена находится в области $15\,000 \pm 1000\text{ см}^{-1}$ [686], а энергия триплетного состояния ферроцена — в интервале 38—41 ккал/моль [696]. Триплетные состояния с энергиями менее $14\,000\text{ см}^{-1}$ ферроценом практически не тушатся [688]. Достаточно эффективный перенос энергии к ферроцену от сенсибилизаторов с энергией триплетного уровня значительно меньше 38 ккал/моль объясняется тем, что процесс переноса энергии сопровождается изменением геометрии триплетного состояния ферроцена.

Образование алкена при фотохимическом циклопревращении 1,2,2а,8b-тетрагидроциклобута [а]нафталинов в соответствующие *цис*- и *транс*-олефины и нафталины протекает со 100%-ной стереоспецифичностью в присутствии ферроцена как тушителя триплетного состояния [697]. С высокой степенью селективности протекает также фотолиз производных сантонина в присутствии ферроцена [698, 699].

В работах [700, 701] рассмотрен механизм дезактивации ферроценом триплетных состояний. Отмечается корреляция между энергией триплетного состояния донора и константой скорости тушения.

В отличие от диенов, скорость гашения которыми падает с уменьшением энергии триплета, ферроцен гасит низкоэнергетические триплеты так же легко, как и высокоэнергетические [684]. Среди изученных в настоящее время соединений металлоорганического ряда ферроцен является одним из самых эффективных гасителей триплетного состояния возбужденных молекул [702].

В то же время отмечено, что если фотохимические превращения протекают через синглетные состояния, то ферроцен не оказывает ингибирующего действия на такие процессы. Так, он не влияет на фотоизомеризацию *син*-пиридилгидразонов в соответствующие *анти*-изомеры [703] и на фотохимический синтез хинолинов, осуществляемый внутримолекулярным циклоприсоединением *о*-винилтиоанилидов [704, 705]. В последнем случае показано, что реакция сопровождается *транс*—*цис*-изомеризацией вокруг двойной связи исходного винилтиоанилида. Ферроцен является гасителем этой фотоизомеризации, которая осуществляется в основном из триплетного состояния, в то время как циклизация до хинолинов — из синглетного состояния [705].

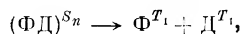
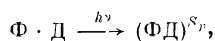
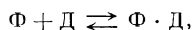
Однако ферроцен может быть не только гасителем, но и сенсибилизатором фотохимических реакций, для которых доказано, что они протекают через триплетное состояние. В частности, ферроцен катализирует фотохимическую изомеризацию пиперилена в фотостационарную смесь *цис*- и *транс*-пипери-

лена и димеризацию изопрена и пиперилена [706, 707], фотохимические реакции окисления, изомеризации и олигомеризации этилена, пропилена [708], бутена [709, 710] и 1,2-дихлорэтилена [710], фотоалкоксикарбонилирование азулена [711] и полимеризацию акрилонитрила [532] и эписхлоргидрина [712].

Изучено фотоинициированное восстановление натриевой соли 2-окси-1,1-азонафталин-4-сульфокислоты (прочного красного А) L-аскорбиновой кислотой, сенсibilизированное сополимерами винилферроцена с малеиновым ангидридом и стиролом, гомополимером 1-ферроценилэтилметакрилата и его сополимерами со стиролом и метилметакрилатом, а также мономерными соединениями ферроцена — 1-ферроценилацетатом и бис-(1-ферроценил)-глутаратом [713, 714]. Скорость восстановления красителя в присутствии ферроценодержащих полимеров возрастает в 10 раз по сравнению с восстановлением в присутствии только аскорбиновой кислоты. Сенсibilизация сопровождается дезактивацией возбужденных состояний ферроценовыми группами, при этом величина квантового выхода значительно меняется в зависимости от типа полимера и исходного мономерного соединения ферроцена.

Роль ферроцена в этих процессах достаточно сложна, так как в бензоле он действует как высокоэнергетический сенсibilизатор изомеризации пиперилена [706], а в 1,2-диметилциклогексане — как низкоэнергетический [709].

Ферроцен способен также катализировать *цис*—*транс*-изомеризацию простых олефинов в том случае, когда ферроценовое ядро входит в состав молекулы, подвергающейся превращению: устойчивым продуктом фотохимической реакции 1-ферроценил-2-фенилэтилена является *транс*-изомер [670]. Механизм каталитического действия заключается в образовании комплекса между катализатором и олефином, который при облучении переходит в возбужденное состояние, диссоциирующее с образованием олефина в триплетном состоянии. Таким образом, роль ферроцена сводится к генерированию триплетного состояния реагирующих молекул:



где Φ — это ферроценил; D — диен; S_n — синглетное возбужденное состояние; S_0 — синглетное основное состояние; T_1 — первое триплетное состояние.

Двойственное поведение ферроцена (как сенсibilизатора и как гасителя) в фотохимических реакциях объясняют участием различных электронов его молекулы в различных процессах. Когда ферроцен действует как сенсibilизатор триплетного состояния, в процессе участвуют π -электроны лиганда или электроны, участвующие в образовании связи металл—лиганд. В тех случаях, когда ферроцен является гасителем возбужденных состояний молекулы, в процесс вовлекаются электроны атомных орбит металла, не участвующие в образовании связи [669].

6. Дегидратация и дегидрирование спиртов

Катализаторами дегидратации и дегидрирования спиртов являются полимеры на основе ферроцена, полученные конденсацией ферроцена с фталевым ангидридом, ацетальдегидом и метилэтилкетонном в присутствии хлористого цинка, промотированного соляной кислотой, а также ацилированные полиметиленферроценилены [287, 295, 305, 715—724].

Известно, что в роли катализаторов этих процессов могут выступать полимеры с системой сопряженных связей — органические полупроводники. Полимеры-изоляторы, как правило, каталитической активностью не обладают. В случае полимеров на основе ферроцена каталитические свойства обнаружены как для систем с сопряженными связями, так и для полиферроценилметиленовых структур. При этом даже в отсутствие сопряженных связей каталитическая активность ферроценовых полимеров достаточно высока по сравнению с инертной насадкой. Конверсия диметилвинилкарбинола на полиферроценилметиле при 130 °C составляет 7,2—5,6%, при 300 °C — 21,7—41,5% [718].

Ацилирование повышает каталитическую активность полимера. Наибольшая конверсия изопропилового спирта (56% при 400 °C) достигнута на ацилированном полиметиленферроцене, наилучшая селективность (96% пропилена при 400 °C) — на бензоилированном полиметиленферроцене. Для *tert*-бутилового спирта конверсия на бензоилированном полиметиленферроцене при 400 °C составляет 76%, селективность достигает 99% [719].

Сопряженные полимеры более активны как катализаторы реакции дегидратации и дегидрирования, чем полимеры-изоляторы. Конверсия изопропилового спирта при 400 °C на полимерах — продуктах конденсации ферроцена с фталевым ангидридом — составляет 92,5%, конверсия *tert*-бутилового спирта — 89% [715]. Отмечена высокая устойчивость катализатора в процессе дегидратации — ацилированные полиферроценилены способны работать в течение нескольких суток без изменения своей каталитической активности.

Каталитические свойства полимеров на основе ферроцена, не обладающих системой сопряженных связей, обусловлены, вероятно, возможностью обратимого протекания окислительно-восстановительных реакций в системе с атомом железа. По данным гамма-резонансной спектроскопии в полимерах, прогретых до температуры катализа, концентрация ферроцена выше, чем после катализа (соответственно 20 и 5%) [719].

Каталитическую активность в реакциях дегидратации диметилвинилкарбинола проявляют также пирополимеры на основе β -ферроценилхлоракролеина [295].

в. Асимметрический синтез, катализируемый комплексами ферроценилфосфинов

В настоящее время наблюдается значительный интерес к асимметрическому синтезу, катализируемому комплексами переходных металлов с хиральными лигандами, поскольку метод позволяет, исходя из прохиральных органических субстратов и используя хиральность лиганда в катализаторе проводить синтезы новых соединений с высокой степенью стереоспецифичности. Известно, что многие фосфиновые комплексы родия являются катализаторами асимметрического гидрирования прохиральных карбонильных соединений, а комплексы никеля — катализатором кросс-сочетания с образовавшим оптически активным углеводородом. Однако эти катализаторы по своей способности к наведению асимметрии часто бывают недостаточно удовлетворительны, чтобы асимметрический синтез имел практическую пользу. Одна из проблем в этой области — синтез хиральных лигандов, способных к достаточно эффективному наведению асимметрической индукции.

Хиральные ферроценилфосфины представляют с этой точки зрения несомненный практический интерес, так как содержат одновременно и планарный, и центральный элементы хиральности. Кроме того, в молекулы хиральных ферроценилфосфинов (в положение 2 к фосфиновому заместителю в циклопентадиенильном кольце) можно ввести функциональные группы, такие, как аминная, окси- или алкоксигруппы, которые способны к координации с функциональными группами субстрата, что значительно повышает стереоспецифичность.

Исходным соединением для синтеза ферроценилфосфиновых лигандов является хиральный α -диметиламиноэтилферроцен, синтез которого и реакции, приводящие к различным аминоралкилферроценилфосфинам и другим ферроценилфосфиновым лигандам, описаны выше (см. гл. 12, раздел III.Б) и в работе [722]. Особенности химии ферроцена позволяют, исходя из α -диметиламиноэтилферроцена, получать как моно-, так и дифосфины, которые могут быть моно- и бидентатными лигандами.

Ниже перечислены реакции, выполненные в условиях асимметрического катализа ферроценилфосфиновыми комплексами переходных металлов:

1) Гидрирование олефинов комплексами родия [723—725]. Оптический выход при гидрировании ациламинокоричной кислоты в присутствии катионного комплекса родия с норборнадием и 1-(α -диметиламиноэтил)-2-дифенилфосфиноферроценом достигает 80%, химический выход — 90% [725].

2) Гидрирование кетонов комплексами родия [726, 727]. Наибольший оптический выход при гидрировании пировиноградной кислоты получен с комплексом $[\text{Rh}(\text{ЦОД})\text{L}]^+\text{ClO}_4^-$ (ЦОД — это циклоокта-1,5-диен, а L — это (*R*)- α -[(*S*)-1,2'-бис-(дифенилфосфино)ферроценил]этанол [726]). Его высокая способность облегчать асимметрическое гидрирование обусловлена возможностью образования водородной связи между карбонильной группой субстрата и гидроксильной группой ферроценового лиганда, что может увеличивать конформационную жесткость в диастереомерном переходном состоянии. Замена этого ферроценового лиганда его аналогами (с ацетокси- или диметиламино-заместителем), у которых отсутствуют гидроксильные группы, резко снижает оптический выход продуктов гидрирования.

3) Гидросилилирование кетонов комплексами родия [728] и олефинов комплексами палладия [729]. На основе гидросилилирования олефинов предложен новый метод каталитического асимметрического синтеза спиртов и бромидов в три стадии. На первой стадии осуществляется асимметрическое гидросилилирование прохирального олефина в присутствии хирального катализатора; на второй — превращение образующегося хлорсилана в силикат. Третья стадия заключается в стереоспецифическом расщеплении связи C—Si в силикате и получении оптически активного спирта или бромида.

4) Изомеризация аллиламинов до енаминов комплексами кобальта [730].

5) Гидроформилирование олефинов [731—734] и аллилового спирта [735] гидридикарбонильными комплексами родия.

6) Кросс-сочетание алкильных, арильных и алкенильных реактивов Гриньяра с арил- и алкенилгалогенидами [736—741], спиртами [742], силильными эфирами енолов и аллилового спирта [743, 744], катализируемое комплексами никеля и палладия. В присутствии ферроценилфосфиновых комплексов никеля, содержащих одновременно хиральные элементы (центральный и планарный) и аминогруппу [лиганды 1-(α -диметиламиноэтил)- и 1-диметиламиноэтил-2-дифенилфосфиноферроцен], оптическая чистота 3-фенилбут-1-ена, образующегося при сочетании α -фенилэтилмагнийхлорида с винилбромидом, составляет 52—63%. При использовании лиганда 1-этил-2-дифенилфосфиноферроцена оптическая чистота снижается до 4% [736].

г. Другие реакции, катализируемые соединениями ферроцена

В разделе II.В.а данной главы рассмотрен катализ процессов полимеризации под действием системы ферроцен—органический галогенид. Указанная система является эффективным катализатором и других процессов.

Реакция между алкилизотиоцианатами и спиртами в среде CCl_4 существенно ускоряется при освещении. В темноте при 50 °C константа скорости реакции циклогексилизотиоцианата с бутанолом равна $4,7 \cdot 10^{-5}$. При освещении происходит увеличение скорости в 125 раз. Еще больше (примерно в 150 раз) повышается скорость в присутствии 3,4% ферроцена, а в присутствии 0,033% ферроцена при освещении — примерно в 1700 раз [745, 746]. Ана-

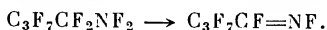
логичное действие оказывают и производные ферроцена [746]. Описано также взаимодействие *трет*-бутилизотиоцианата с метанолом, которое протекает в таких же условиях [747]. Темновая реакция, в отличие от реакции циклогексилизотиоцианата с бутанолом, отсутствует. Обнаружено, что FeCl_3 активирует реакцию, которая в этом случае протекает по ионному механизму и инициатором является $\text{Fe}(3+)$, расход которого компенсируется за счет окисления $\text{Fe}(2+)$ катионом ферроценния.

При облучении спиртовых растворов галогенсодержащих органических соединений, для которых сродство к электрону не меньше, чем для CCl_4 , в присутствии ферроцена и/или хлористого железа протекает реакция переноса водорода — дегалогенирования [748].

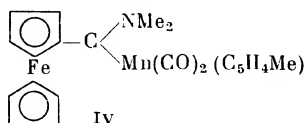
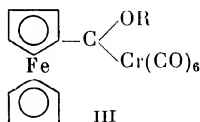
Разработан способ региоселективного хлорирования толуола с преимущественным образованием в зависимости от условий, монохлортолуола ($\geq 45\%$) [749], 2,5-дихлортолуола ($\geq 55\%$) [750] или 3,4-дихлортолуола ($\geq 35\%$) [751]. Лучшим катализатором процесса является ферроцен в присутствии серосодержащих соединений.

При повышенных температуре и давлении ферроцен служит катализатором получения формамидов из первичных или вторичных аминов и окиси углерода [752] и получения пирокатехина и гидрохинона гидроксилированием фенола перекисью водорода в воде [753]; производные ферроцена (диацетил-, дибензил-, дибутилферроцены и ферроцендикарбоновая кислота) также могут быть использованы в качестве катализаторов последнего процесса [754—756].

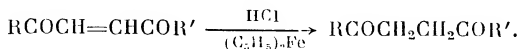
Дефторирование перфторалкиламинов до фториминов и азометинов протекает под действием циклопентадиенильных соединений марганца, рутения, никеля, титана и железа [757, 758]; при применении ферроцена выход перфторимина масляного альдегида составляет 82%:



Ферроценилкарбеновые комплексы марганца и хрома(III и IV) являются катализаторами гидрирования амидов и нитрилов в амины; гидрирование олефинов в этих условиях не происходит [759].



Некоторые еноны восстанавливаются с высокими выходами до соответствующих насыщенных кетонов при действии ферроцена в присутствии соляной кислоты или хлористого алюминия [760]. Бензохиноны в этих условиях превращаются в гидрохиноны [761].



Ферроцен действует как восстанавливающий агент при взаимодействии с комплексами четырехвалентной платины *trans*- PtL_2X_4 (L — это фосфины, арины и пиперидин) [762] и с бензолмеркурацетатом [763]. В обоих случаях наблюдается образование иона ферроценния.

В кислой среде ферроцен проявляет окислительные свойства. Под действием каталитических количеств ферроцена (10^{-3} M) протекает окисление 2-оксипропанола-2 (ацетона) и 3-оксипропанола-2 в водно-этанольном растворе хлорной кислоты [763—766], а также окисление гидридо-тетраakis-(дизоксифенилфосфин)кобальта(II) до катионных комплексов гидридокобальта(III) [767].

Редокс-система на основе ферроцена является эффективным катализатором разрыва дисульфидного мостика в органических дисульфидах [768].

Ферроцен и его производные используются в качестве катализаторов при окислении кислородом циклоалканов до гидроперекисей [769] и изомасляного альдегида до изомасляной кислоты [770].

В среде кислотных растворителей производные ферроцена значительно замедляют окисление кумола, причем ингибирующее действие заместителей в молекуле ферроцена увеличивается в ряду: $\text{Me} < \text{Et} < \text{H} < \text{CHO} < \text{COMe} < \text{COCH}=\text{CH}_2$ [771]; в инертных растворителях, например в хлорбензоле, ферроцен не оказывает влияния на процесс поглощения кислорода кумолом.

Ион ферроценя является окислителем в хемилюминесцентных реакциях люминола в смесях органический растворитель—вода. Интенсивность свечения и время его нарастания при использовании иона ферроценя несколько выше, чем при окислении ионами $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [772].

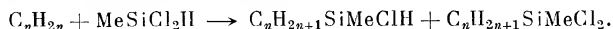
Ферроцен наряду с другими органическими соединениями железа и карбонилами железа является катализатором взаимодействия металлилхлорида с четыреххлористым углеродом [773].

Ферроцен входит в состав комплексного катализатора реакции образования алкенолов из олефинов и параформа [774].

Расплавленные галогениды цинка, содержащие диспергированные пентакарбонилжелезо, ферроцен и марганец, являются катализаторами метанирования, устойчивыми к влиянию соединений серы [775].

Нитевидные кристаллы карбида кремния получают парофазным каталитическим взаимодействием при 1000 °С галогенсиланов с углеводородами (в основном метаном); катализаторами реакции являются ферроцен и другие соединения железа [776].

Комплекс 1,1'-бис-(диметилфосфино)ферроцена с хлористым никелем катализирует гидросилилирование олефинов и ацетиленов [777—779]. При этом ряд олефинов дают нормальные продукты гидросилилирования: акрилонитрил, метилакрилат, винилацетат, 1,4-циклогексадиен, изопрен, 1,3-циклооктадиен. В некоторых случаях происходит конверсия H/Cl с образованием двух возможных продуктов:

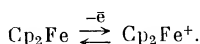


Конверсия H/Cl наблюдается для следующих олефинов: 1- и 2-олефинов, стирола, циклогексена, 1,5-циклооктадиена. Катализатором гидросилилирования является также фосфиновый комплекс ферроцена с платиной. Палладиевый комплекс оказывает очень слабое каталитическое действие.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОЦЕНА В ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ФЕРРОЦЕН—КАТИОН ФЕРРОЦЕНИЯ

Ранее (см. гл. 4) при описании электрохимических свойств ферроцена и его соединений была отмечена легкость окисления ферроцена до катиона ферроценя:



Система ферроцен—катион ферроценя является одной из наиболее высокообратимых среди других окислительно-восстановительных систем. Электронный обмен между обеими формами протекает с очень высокой скоростью и носит внешнесферный характер [780]. Электрохимическое окисление ферроцена в настоящее время широко изучено; определены потенциалы окислительно-восстановительной системы ферроцен—катион ферроценя (F/F^+) в различных органических и водно-органических средах: в тетрагид-

рофуранс, диметоксизтане [781], пиридине [782], ацетонитриле, спиртах и их водных растворах [783—785], ацетоне, бензонитриле, нитробензоле нитрометане, бензоилфториде, пропандиол-1,2-карбонате, диметилсульфоксиде, диметилформамиде [784], формамиде [783], N,N,N',N'-тетраметилдиамиде фосфорной кислоты [786], уксусной [785, 787], муравьиной [785, 788] и трифторуксусной [789] кислотах, в водных растворах уксусной, моно- и трихлоруксусных [790, 791] кислот и в смесях вода—муравьиная кислота—уксусная кислота [791], уксусная кислота—хлорная кислота [792], в водных растворах хлорной кислоты в присутствии метилового спирта, этилового спирта, ацетона, ацетонитрила [793], в водно-этанольных растворах хлорной, щавелевой, соляной и фосфорной кислот [794], в водно-метанольных растворах серной кислоты [795], в водных растворах соляной и серной кислот в присутствии уксусной кислоты, ацетонитрила, ацетона, спиртов, диметилформамида, диметилсульфоксида [796, 797], а также в смешанных органических растворителях [798].

На основании изучения потенциалов было высказано предположение о том, что свободная энтальпия сольватации ферроцена и его катиона одинакова в различных растворителях и, следовательно, потенциалы системы не зависят от свойств растворителя, а наблюдаемая разница в величинах потенциалов окисления в различных растворителях находится в пределах ошибок опыта [783]. Исходя из этого, система $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ была предложена в качестве стандартной для отнесения к ней потенциалов, измеренных в различных средах [784, 799—801].

Позднее было установлено [802—804], что как стандартная система сравнения пара $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ имеет ряд ограничений в водных и водно-органических средах вследствие специфического взаимодействия катиона ферроценния с растворителем. На основании анализа систематических экспериментальных данных о формальных окислительно-восстановительных потенциалах в различных средах как пары $\text{Ф}/\text{Ф}^+$, так и пар $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$ было показано, что предположение о постоянстве соотношения нулевых коэффициентов активности обоих компонентов пар в сильно ионизированных средах является грубым приближением [805].

Область термодинамической устойчивости окислительно-восстановительной пары $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ ограничена интервалом pH от -10 до 10 . В очень кислых растворах ферроцен может окисляться протоном или образовывать переходное состояние — протонированный ферроцен [794, 806, 807], а в щелочных растворах нестабилен катион ферроценния. Последний нестабилен также в ряде органических растворителей, и при потенциометрических измерениях не всегда возможно получение удовлетворительных результатов (отмечена повышенная стабильность катиона ферроценния, образующегося при электрохимическом окислении в среде сульфолана [808]). Следовательно, пара $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ как стандартная система не является безупречной и ее использование возможно в относительно одинаковых органических растворителях главным образом при полярографическом и вольтамперометрическом измерениях.

Процесс анодного окисления ферроцена до ферроценния был выбран в качестве модельного для изучения свойств электродов различных типов в водных и неводных средах: при изучении вращающегося платинового электрода, покрытого полимерной пленкой [809], при исследовании поверхностных явлений и общих электрохимических свойств индикаторных электродов из стекловидного углерода и пиролитического графита [810] и электродов с покрытием из окиси рутения для работы в неводных растворителях [811], при изучении капельного электрода для электрохимических реакций с участием плохо растворимых в воде веществ с использованием трехфазной системы водный раствор—неводный раствор—электрод [812], а также при изучении полупроводниковых электродов.

Были проведены количественные исследования закрепления уровня Ферми на границе раздела полупроводник—электролит (кремниевый элект-

трод n -типа—раствор ферроцена в ацетонитриле) [813]. Описаны ф6тоэлек-троэлементы, которые состоят из фотоанода n -типа (Si [814], MoS₂ [815] и GaAs [816]) и раствора электролита, содержащего ферроцен и его производные. Отмечено повышение фототока на кремниевом электроде в присутствии пары Φ/Φ^+ [814]. Коэффициент полезного действия таких фотоэлементов различен: от 0,5% для MoS₂ [815] до 14% для GaAs [816].

Изучен светууправляемый перенос электрона через искусственные мембраны с использованием бутилферроцена в качестве переносчика [817]. В обзоре [818] окислительно-восстановительные свойства производных ферроцена как электролитов рассматриваются с точки зрения их использования в фотоэлектрохимических элементах.

Ферроцен используется как внутренний стандарт при измерениях электрохимических характеристик металлоорганических соединений в неводных растворителях [819]. С помощью ферроцена были определены реальные окислительно-восстановительные потенциалы ряда ионов металлов [820], вычислены растворимость ферроцена [799] и его производных [821] в воде и стандартные свободные энергии их растворения [821]. Вольтамперометрические измерения предложено применять для определения молекулярной массы электроактивных полимерных цепей, в частности поливинилферроцена [822, 823].

При исследовании электрохимии солюбилизованного неионным детергентом ферроцена показано, что мицеллы ферроцена могут быть использованы для редокс-титрования цитохрома С и оксидазы цитохрома С. Кроме того, система Φ/Φ^+ активна как медиатор при переносе электрона между электродом и гемпротеинами [824, 825].

Б. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ФЕРРОЦЕНА

Высокая скорость обмена электрона между окисленной и восстановленной формами системы Φ/Φ^+ , практическая нерастворимость ферроцена и его производных в воде и прямая корреляционная зависимость потенциала восстановления от электронных свойств заместителя в ферроцене были использованы при создании электродов, обратимых к катиону ферроценения и его производным. В работе [361] описаны общие принципы создания таких электродов и некоторые направления их использования.

В зависимости от агрегатного состояния соединений ферроцена изготавливаются намазные электроды (для кристаллических производных) и эмульсионные (для жидких алкилферроценов). Намазные электроды изготавливают либо механическим нанесением тонкого слоя (0,1 мм) мелкодисперсного ферроцена на гладкую платиновую фольгу [826], либо медленным нанесением концентрированных растворов ферроцена в органическом растворителе на платиновую фольгу [827]. В последнем случае получают более однородное и равномерное покрытие с прочным удерживанием нанесенного вещества, и электроды характеризуются максимальным концентрационным интервалом электродной функции. Аналогичные электроды получены и для моноядерных производных ферроцена [828]. В случае жидких алкилферроценов устойчивое и воспроизводимое значение потенциала на Pt было получено путем эмульгирования в исследуемых растворах соответствующих алкилферроценов [829]. Описан также суспензионный ферроценовый электрод [830], который представляет суспензию порошка углеристалла или графита в насыщенных этанольных растворах ферроцена с добавлением буферной смеси.

Электроды, обратимые к катиону ферроценения, находят широкое применение при исследовании различных физико-химических процессов. Прежде всего, такие электроды были использованы для определения характеристик взаимодействия ферроцена и ферроценения в растворах, а именно теплот и энтропий гидратации катиона ферроценения [831, 832], констант ассоциации

катиона ферроцения с рядом анионов [831, 833, 834], термодинамической устойчивости пары $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ и свободной энергии взаимодействия обоих соединений с водой [369], а также для исследования кинетики реакции гидролитического разложения катиона ферроцения [835] и производных катиона ферроцения [829].

Большие успехи в использовании ферроценового электрода как электрода сравнения были достигнуты при определении функций кислотности (функций активности протона) для водно-органических растворов кислот [361]. Исследование целого ряда окислительно-восстановительных систем показало, что система $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ является наиболее подходящей для выполнения таких определений, так как лучше других удовлетворяет положению о независимости величины потенциала от свойств растворителя [783].

Определение функции кислотности Гаммета H_0 для водных растворов карбоновых кислот по мере увеличения концентрации кислоты затрудняется вследствие специфического взаимодействия индикатора с молекулами органических кислот. Функция кислотности Плескова R_n , определенная для водных растворов карбоновых кислот при помощи индикаторной системы $\text{Ф}/\text{Ф}^+$, свидетельствует о значительно более кислой природе среды по сравнению с функцией кислотности Гаммета H_0 [788, 790, 791]. Поскольку ферроцен и катион ферроцения обладают по сравнению с другими кислотно-основными индикаторами значительно меньшими кислотно-основными свойствами и не образуют молекулярных комплексов, можно считать, что применение этой системы в качестве индикаторной для определения кислотности водных растворов карбоновых кислот позволяет определить более реальную активность протона, чем с помощью функции кислотности H_0 .

Активность иона водорода для сильноокислых сред (функция кислотности H_{GF}) определена для водных растворов серной, хлорной, фосфорной, фторсодержащих и сульфокислот [806, 836—839], а также для водных растворов серной кислоты в некоторых органических растворителях [806]. В связи с тем что в очень кислых растворах происходит протонирование ферроцена, полярографическое определение функции кислотности H_{GF} с помощью электрода, обратимого к ферроцению, применимо только для растворов, менее кислых, чем 70%-ная серная кислота [806]. В работах [838, 840—845] определена функция кислотности минеральных кислот в водно-органических средах, в том числе в безводной уксусной кислоте [787].

С использованием в качестве эталона редокс-пары $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ вычислено родство к протону следующих водно-органических сред: водных растворов спиртов [843, 846—848], гликолей [843, 849], кетонов [846, 848] и ацетонитрила [846].

Электрод $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ был использован для анодного окисления 4-фенил-2-бензилиден-1,3-дитиола [850]. Суспензионный ферроценовый электрод был использован в установке УАТ-3-ЦНИИЧМ для амперометрического титрования ряда элементов по току восстановления их ионов [830, 851].

На основе солей ферроцения были созданы пастовые электроды, обратимые к слабогидратированным анионам — перхлоратный [852] и борфторидный [853] электроды. Они состоят из проводящей ток платиновой пластины, на поверхность которой наносится паста, содержащая нерастворимые перхлорат или борфторид алкилферроцения, алкилферроцен и неполярный разбавитель. Последний необходим для достаточной растворимости соли ферроцения в жидкой части пасты, что обеспечивает заметную электропроводность. Изучение характеристик пастовых электродов показало, что между растворенными соединениями и электродом протекают реакции с переносом заряда [854]. Такие электроды могут быть использованы для количественного и качественного анализа твердых тел, например минералов [855].

В. ЖИДКИЕ РЕДОКСИТЫ

По мере увеличения числа атомов углерода в алкильных заместителях и числа самих заместителей в алкилферроценах их растворимость в воде резко понижается, и при использовании в качестве растворителей высших спиртов, нитробензола и трибутилфосфата окисленная и восстановленная формы практически полностью находятся в органической фазе при широком изменении состава сосуществующего водного раствора [361]. Растворы алкилпроизводных ферроцена в указанных растворителях являются жидкими редокситами в восстановленной форме [856—858]. Окисленная форма получается при действии растворов окислителей $K_2Cr_2O_7$, $FeClO_4$ или перхлоратов ферроцена. Максимальная величина окислительно-восстановительной емкости электронообменных материалов определяется растворимостью солей производных ферроцена в органической фазе; для системы на основе монооктилферроцена и октилового спирта емкость составляет примерно 1 мд-эв/г.

Г. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Одним из новых направлений в изучении электродных реакций высокомолекулярных соединений является химическая модификация электродов посредством прочной фиксации полимеров на их поверхности. Использование для этих целей соединений ферроцена позволяет существенно изменять электрохимические свойства электродов и расширять области их использования. В работах [859—861] обобщены некоторые результаты исследований в этой области. Описана модификация соединениями ферроцена поверхности электродов из благородных металлов, их окислов, углерода, а также многочисленных полупроводниковых электродов *n*-типа.

Для изучения модифицированных поверхностей применяют различные методы. Особенно разнообразны они для платиновых электродов. Простейший из них состоит в хемосорбировании ферроцена из раствора на электрод. Кинетические характеристики переноса заряда между платиновым электродом и ферроценом, находящимся в растворе и в хемосорбированном состоянии, близки [862]. Электроды, модифицированные азометиновыми ферроцен-содержащими фрагментами, получают в результате конденсации ферроцен-нилальдегида с аминогруппами полимерных пленок триамина, закрепленных на поверхности платинового электрода электрохимическим окислением мономера. Пленки прочно прикреплены к металлу и имеют стабильную электрохимическую активность [863].

Изучены платиновые электроды, ковалентно-связанные с ферроценкарбоновыми кислотами. Синтез таких электродов заключается в последовательной обработке электрохимически окисленной поверхности платинового электрода сначала 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилоном, а затем карбоновыми кислотами ферроцена, которые реагируют с аминогруппами силана.

Наибольшей химической и электрохимической стабильностью обладает иммобилизованный 4-ферроценилфенилацетамид. Такие электроды достаточно стабильны при контакте с водой, но при циклических изменениях их покрытия разрушаются на 90% после 2000 циклов [864].

Пленки поливинилферроцена и поливинилферроценилакрилонитрила на Pt-электроде получены хемосорбированием из растворов полимеров [865], электроосаждением [866], а также полимеризацией в высокочастотной аргоновой плазме [867, 868]. Пленки, полученные в плазме, содержат некоторое количество кислорода.

Для получения пленок на электродах из стекловидного или пиролитического графита используют полимеризацию винилферроцена в высокочастот-

ной плазме [867, 869, 870]; толщина пленки поливинилферроцена составляет при этом несколько десятков нанометров. Тончайшие пленки способны к неограниченному переносу электрохимического заряда, а для более толстых пленок он ограничен диффузией [867]. Полученные таким путем электроды используются для электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты ферроценовыми фрагментами полимера [869], а также для фотокаталитического восстановления хлороформа и четыреххлористого углерода [870]; освещение графитового электрода без модифицирующего покрытия не вызывает восстановления SnCl_3 и CCl_4 .

Описана также модификация угольного электрода путем нитрования его поверхности с последующим восстановлением нитрогрупп до аминных, которые затем взаимодействуют с карбоксильными группами соединений ферроцена. Однако обработанные таким способом электроды оказались неактивными по отношению к процессу электровосстановления кислорода [871].

Угольные и платиновые электроды, модифицированные полимерами ферроцена, могут найти применение при преобразовании световой энергии в электрический ток, аккумулировании химической энергии, изучении электрокаталитических свойств, при получении электродов с хиральными покрытиями, для защиты полупроводниковых электродов, для прикрепления тонких слоев красителей при фотохимических и фотоэлектрохимических исследованиях [865].

Широко исследована модификация полупроводниковых электродов *n*-типа кремнийорганическими производными ферроцена. Модификация может быть осуществлена либо адсорбцией соединений ферроценов на поверхности Si- и Ge-электродов (методом скола) в растворе этанола [872], либо в результате химической реакции, приводящей к образованию ковалентных связей между кремнийферроценами и поверхностью электродов. В последнем случае использовали гидролитически неустойчивые трихлорсилилферроцен [873, 874] и (1,1'-ферроцендиил)дихлорсилан [873—881], 1,1'-*бис*-(триэтоксисилил)ферроцен [874], (1,1'-ферроцендиил)диметилсилан [879, 881] и (1,1'-ферроцендиил)дифенилсилан [879]. Таким путем были получены модифицированные электроды на основе кремния [874, 875, 880, 881], германия [873], золота и платины [874, 877], арсенида галлия [878]. Кроме того, описана химическая модификация поверхности электродов из SnO_2 на стеклянной подложке хромовыми комплексами ферроценкарбоновых кислот [882].

Изучение электрохимических характеристик таких электродов свидетельствует о стабильности химических связей между поверхностью электрода и соединениями ферроцена [873, 875]. Модифицированные Si-электроды *n*-типа обнаруживают такие же фотоэлектрохимические характеристики, что и электроды в растворах, содержащих электрохимически активную пару F/F^+ , — хороший анодный ток при освещении и хороший катодный ток в темноте [873, 875].

Соединения ферроцена на поверхности электродов создают изоляционный слой из окиси кремния и предупреждают дальнейшую анодную коррозию, что может явиться удобным методом стабилизации фотоячеек полупроводник/жидкость [875, 880]. Рассматривается возможность использования таких систем для создания полупроводниковых фотоэлектродов нового типа и превращения световой энергии в электрическую [873, 875, 878], для фотоиндуцированного промежуточного переноса электрона [875].

Электроды на основе кремния применяли для изучения окисления ионов J^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ [880]. Подобные фотоэлектроды отличаются стабильностью, хорошим воспроизведением циклических волн, достаточно большим временем службы. Так, на модифицированном Si-электроде число циклов превращений F/F^+ превышает 10^5 и фототок постоянен (в пределах 10%) в течение 5 час., в то время как при использовании электродов из чистого кремния фототок уменьшается на 90% через 5 мин. [880].

Модифицированные электроды из арсенида галлия имеют большее время службы (несколько тысяч циклов), чем те же немодифицированные электроды, погруженные в раствор ферроцена. Однако мощностный параметр (емкость) такого электрода остается низким: коэффициент полезного действия преобразования света арсенидом галлия составляет 5% для электрода с закрепленным слоем ферроцена и 3% для электрода, погруженного в раствор ферроцена [878]. Коэффициент полезного действия кремниевого электрода не превышает 1%, и, хотя при переходе от полированной поверхности кремния к текстурированной фотоактивность повышается на 20%, общая эффективность таких электродов остается низкой [881].

Меньшей стабильностью отличаются модифицированные электроды из SnO_2 — при многократном циклировании (до 3500 циклов) в интервале потенциалов от 0,0 до $-1,0$ в обнаружено снижение высоты и анодного, и катодного пиков, что объясняют химической нестойкостью связи ферроценовых групп с поверхностью электродов [882].

Редокс-процессы, протекающие на Si-электродах, модифицированных ферроценом, сходны с редокс-процессами на поверхности гетерогенных катализаторов на основе SiO_2 [879] и алюмосиликатов, покрытых ферроценом [883].

Д. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ФЕРРОЦЕНОМЕТРИЯ

Как органический реагент ферроцен обладает рядом благоприятных физико-химических свойств, что дает возможность применять его в аналитической химии. Ферроцен имеет достаточно большую молекулярную массу, легко очищается кристаллизацией или возгонкой, устойчив на воздухе, хорошо растворим в органических растворителях. Большинство его растворов (особенно в отсутствие яркого солнечного света) достаточно устойчивы, реакции ферроцена с окислителями строго стехиометричны.

Реальный восстановительный потенциал ферроцена зависит от природы растворителя и его сольватирующей способности, концентрации и природы аниона минеральной кислоты, с которым катион ферроцена образует ассоциаты [884]. Изменяя концентрацию и природу минеральной кислоты и органического растворителя, можно регулировать окислительно-восстановительные свойства системы F/F^+ в пределах от $+0,66$ до $+0,1$ в [796, 885]. Наиболее удобно использовать водно-уксуснокислые растворы минеральных кислот [884]. Найдена математическая зависимость реального потенциала этой системы от состава кислых водно-органических сред [886, 887], что может быть использовано при выборе оптимальных условий окислительно-восстановительного титрования многокомпонентных смесей окислителей с помощью ферроцена.

Впервые ферроцен как аналитический реагент был использован в 1960 г. для определения Fe(III) [888, 889]. Точка титрования определялась визуально по переходу красной окраски роданидного комплекса Fe(III) в ди-хроичную окраску ферроцений-катиона.

В настоящее время разработано большое количество методов определения окислителей с помощью ферроцена как аналитического реагента (ферроценометрия). Для анализа могут быть использованы практически все инструментальные методы: потенциометрический, амперометрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, кулонометрический. Вопросы использования ферроцена в аналитической химии рассмотрены в работах [798, 890]. В таблице рассматриваются элементы, для которых разработаны методы ферроценометрического определения [891].

Разработаны спектрофотометрический и титриметрический методы определения аскорбиновой кислоты в сложных смесях витаминов, основанные на ее реакции с ферроцений-катионом [946].

Таблица. Ферроценометрическое определение элементов

Определяемый ион	Метод	Условия проведения реакции	Анализируемый объект	Влияние других элементов	Нижняя граница определяемых концентраций, мкг/мл	Относительная ошибка определения, %	Литература	Примечание
Fe(III)	Потенциометрический, амперометрический	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ или $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1,5$; 1—2 <i>M</i> H_2SO_4 , 2-метоксиэтанол	С. О.* ¹ 201, 273, 39, 68Д, 317; высоколегированные стали, шлаки, силикатные породы, медные сплавы	Не мешают Ni(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Al(III), Cd(II), щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы Mo(VI), Cu(II). Мешают W(VI), Nb(V), Ta(V)	50	≤ 3	[892—896]	Cu(II) не мешает при концентрации H_2SO_4 до 1 <i>M</i> . Влияние W(VI), Nb(V) и Ta(V) можно устранить добавлением лимонной или винной кислоты
	Кулометрический	$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$; 1—2 <i>M</i> H_2SO_4	Сплавы Ni—Fe, Ni—Al—Fe	—	9	≤ 1	[897]	
	Фотометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$; 1—2 <i>M</i> H_2SO_4	Растворы солей	—	100	3,5	[898, 899]	
	Атомно-абсорбционный	$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:12$; 0,25—2 <i>M</i> H_2SO_4	Смесь фторидов Fe(III) и Na^+	—	—	1—4	[900]	Косвенное определение Fe(III) в присутствии Fe(II)
P(V)	Экстракционно-амперометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{HCl} = 1:1$	С. О.* ¹ 134 ^a , 84 ^u	Не мешают Cr(III), Ni(II), Fe(III). Мешают Ti(IV), Nb(V), W(VI)	1	≤ 8	[901]	Влияние Ti(IV), Nb(V) и W(VI) можно устранить добавлением NH_4F
	Фотометрический	0,5 <i>M</i> H_2SO_4	Листья пшеницы	—	—	—	[902]	
Mo(VI)	Амперометрический, потенциометрический, кулонометрический, экстракционно-потенциометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$; 6 <i>M</i> HCl	С. О.* ¹ 296, 159 ⁶ , 273, 346, 164, 289, 273, 168, 202 ⁶ , 318	Не мешают Ni(II), Nb(V), Cr(III), Al(III), Fe(III), Co(II), Zn(II), Ce(III), In(III), Ta(V), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV), W(VI), Hf(IV), F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} . Мешают Sn(II), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2O_2 , NO_3^- , Ce(IV), MnO_4 , UO_3 , JO_3 , U(IV)	10	≤ 8	[897, 893—918]	Добавление винной кислоты устраняет влияние Nb(V)

	Фотометрический Атомно-абсорбционный	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HCl} = 1 : 1$ $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HCl} = 1 : 1$	С. О.* ¹ 296, Сплав Nb—Mo Растворы солей	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1 0,35	2,5 —	[910, 912, 913, 916] [898, 899, 913]	—
Re(VII)	Амперометрический Фотометрический Атомно-абсорбционный	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HCl} = 1 : 1,5$ $\text{CH}_3\text{CN} : \text{HCl} = 1 : 1,5$ $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HCl} = 1 : 1,5$ $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HCl} = 1 : 1,5$	Сплавы Mo—Re, Mo—W—Re, Fe—Re—Co—Ni Сплав Re—W Растворы солей	Не мешают Nb(V), Zr(IV), Hf(IV), Fe(III), Ti(IV), Co(II), Ni(II), Al(III), лимонная и винная кислоты, фосфат- и фторид ионы, Cr(III), Mn(II), W(VI). Мешают Cu(II), Mo(VI)	25 25 0,22	≤ 3 ≤ 3 —	[911, 919—923] [898, 899, 924, 925] [899, 925]	В присутствии щавелевой кислоты (0,13 M) Re(VII) не титруется, а Mo(VI) титруется
Sb(V)	Амперометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{HCl} = 1 : 1$ и $1 : 2$	Сплавы Sb—Bi, Tl—Pb—Sb—Bi, In—Ga—Sb—Bi, Tl—Sb—Bi	Не мешают Al(III), Ni(II), Zr(IV), Tl(III), Ga(III), Pb(II), In(III), Cr(III), Sn(IV), избыток Ag^+ , As(V). Мешает Cu(II)	50	≤ 3	[921, 928]	—
U(IV) и U(V)	Амперометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, 3—4 M H_3PO_4 и 2—3 M H_2SO_4 или HCl	С. О.* ¹ 776, 231, 260, шлаки	Не мешают Cr(III), Ni(II), Co(II), Al(III), Mn(II), Ta(V), Hf(IV), Ti(IV), W(VI). Мешают Mo(VI), U(V), 5-кратные количества Fe(III)	50	≤ 3	[895, 918, 919, 922, 926, 928]	Fe(III) отделяется экстракцией
Tl(III)	Амперометрический	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, 1 M H_2SO_4	Растворы солей	Не мешают Al(III), Zn(II), Bi(III), Mn(II), Co(II), Zn(III), Ni(II), Cr(III), Sn(IV), Te(IV), Se(IV), 10-кратные количества Re(VII) и Mo(VI), 3-кратные количества Cu(II), 2-кратные количества Ag^+ . Мешают Ce(IV), U(V), U(IV), Cr(VI), Mn(VII), Fe(III)	5	≤ 3	[930, 931]	—

*¹ С. О. — стандартные образцы в черной металлургии. *² Рассчитано на 1% поглощения.

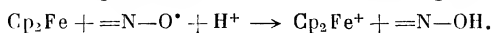
Таблица (продолжение)

Определяемый ион	Метод	Условия проведения реакции	Анализируемый объект	Влияние других элементов	Плотная граница определяемых концентраций, мкг/мл	Относительная ошибка определения, %	Литература	Примечание
Cu(II)	Амперометрический	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 20 : 1$; $0,4 \text{ M}$ HClO_4	Сплавы Al—Cu, Cu—Al—Zn, Mg—Zn—Cu	Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, Al(III), Cu(I), Pb(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} . Мешают Sn(II), Cr(II), Ce(IV), Fe(III), Mo(VI), MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.	10	≤ 4	[932, 933]	—
	Потенциометрический, фотометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; $1-2 \text{ M}$ HCl	Сплавы Cu—Ni, Cu—Mn—Fe	Не мешают Ni(II), Mn(II), Co(II), 50-кратные количества Fe(II). Мешают Mo(VI), U(V), Sb(V).	—	—	[934]	—
As(V)	Фотометрический	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 50$; 2 M HClO_4 и $0,03 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$	С. О.*1 199; ЭП-847	Не мешают диоксиды Si и Ge. Мешают Fe(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Cr(III).	0,2	≤ 3	[935]	—
Pb(IV)	Амперометрический	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 2 M H_2SO_4	Сурьма, диоксид свинца	Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, лимонная и винная кислоты. Мешают Fe(III), Tl(III), Ag^+ , Cr(VI), Mn(VII), Hg^{2+} , Hg_2^{2+} .	20	$\leq 3,3$	[931, 936]	—
Ce(IV)	Амперометрический	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; $0,7 \text{ M}$	Сплав Co—Fe—Cu—Ce—Sm	Не мешают щелочные и щелочноземельные,	0,25	$\leq 3,3$	[937]	Ионы церия и самария разделялись ме-

		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и 1,0 M H_2SO_4		редкоземельные элементы, Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ti(IV), 20-кратный избыток Mo(VI), 10-кратный избыток Fe(III). Мешают Cr(IV), U(V), Ag^+ и др.				толом бумажной хроматографии
Si(IV)	Экстракционно-фотометрический	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 7:1 \div 5:1$	C. O.* ¹ 126 ^г , 126 ^ж , 126 ^д , 11743, 11748	Не мешают Co(II), Ni(II), Mn(II). Мешают Fe(III), Cr(III), NO_3^- , Cl^- , MnO_4^-	0,05	≤ 18	[938, 939]	—
Hg^{2+} и Hg_3^{2+}	Амперометрический	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$; 3 M HClO_4	Растворы солей	Не мешают Te(IV), Tl(I), Se(IV), Pb(II), Zn(II), NO_3^- , PO_4^{3-} . Мешают Cu(II), Fe(III), Ag^+	500	≤ 9	[940]	Ag^+ титруется совместно со ртутью, а в среде $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = (2:1) \div (3:1)$ титруются только ионы ртути
Ag^+	Амперометрический	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = (1:3) \div (1:2)$; 1—2 M HClO_4	Катализаторный магний—серебряный сплав	Не мешают Zn(II), Ni(II), Mn(II). Мешают Cu(II), Hg^{2+} , Hg_3^{2+} , Fe(III), Fe(II)	0,12	$\leq 3,3$	[941]	При титровании Ag^+ присутствие Fe(II) вызывает систематическую ошибку при отношении Fe(II) : $\text{Ag}^+ > 10$
Te(III)	Фотометрический	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 4:1$ или $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 4:1$	Полупроводниковое соединение теллурид кадмия	—	—	—	[942]	Содержание теллура в сплаве 53,8%
Se(IV)	Амперометрический, потенциометрический	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$; 6 M HCl	Полупроводниковые сплавы Se—As, Se—Ge—Sn	Не мешают Tl(III), Bi(III), As(V). Мешают Cu(II), Mo(VI), Fe(III)	50	0,33	[943, 944]	Добавление щавелевой кислоты устраняет влияние 10-кратного избытка Re(VI). При совместном присутствии Sb(V) и Se(IV) сурьма может быть количественно восстановлена ферроценом, а выделившийся селен определен известным методом
	Спектрофотометрический	CH_3COOH	В растворах	Не мешают As(V), U(IV), Tl(III), Al(III), Bi(III), In(III), Ca(III). Мешают более сильные окислители	25	3,3	[945]	
	Атомно-абсорбционный	CH_3COOH	»		0,04 * ²	—	[945]	

Окислительно-восстановительную систему $\text{Ф}/\text{Ф}^+$ используют для количественного определения концентрации флотореагентов, содержащих жирные кислоты [947].

Ферроцен и его производные могут быть использованы в качестве реагентов для определения иминоксильных радикалов [793].



Производные гидроксилamina, которые образуются при этом, химически и электрохимически инертны и не мешают определению ферроцений-катиона.

Таким образом, при помощи только одного реагента из класса металлоорганических соединений — ферроцена — и органических растворителей удастся решать достаточно сложные аналитические задачи. В результате можно говорить об унификации методов определения макро- и микроколичеств многих элементов [948].

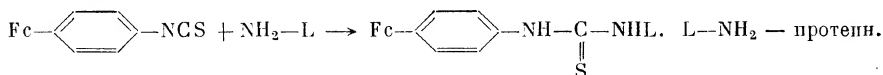
V. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В БИОХИМИИ И ФАРМАКОЛОГИИ

Возможность использования соединений ферроцена в биохимических исследованиях и в фармацевтических препаратах определяется следующими их свойствами: ароматичностью структуры, позволяющей получать большое число соединений с различными функциональными группами, достаточно высокой стабильностью этих соединений, наличием железа в молекуле, дающего возможность маркировки различных белков атомом тяжелого металла, а также возможностью введения в гистохимические препараты и в живой организм стабильного изотопа радиоактивного элемента ^{59}Fe и, наконец, нетоксичностью большинства соединений.

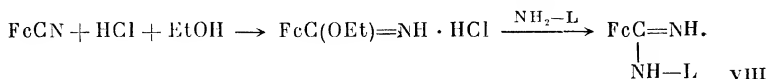
A. ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование производных ферроцена в гистохимии связано с тем, что они способны образовывать прочные химические связи с биосубстратами клеток и тканей и обеспечивают достаточную электронную плотность для ультраструктурных исследований. Поэтому соединения ферроцена можно рассматривать как ценные гистохимические красители.

Для этих целей часто используют соединения ферроцена с изотиоцианатными группами, образующие с аминок группами белков производные тиомочевны: ферроцепилизотиоцианат, *n*-ферроцепилфенилизотиоцианат, 3-карбоксо-4-ферроцепилфенилизотиоцианат; последнее соединение обладает по сравнению с остальными тем преимуществом, что оно хорошо растворяется в воде [949—956].



Хорошо растворяется в воде и легко взаимодействует с белками в кислой среде хлоридат имидоэфира (VIII) — продукт взаимодействия цианоферроцена с этанолом в присутствии хлористого водорода [957]:



Для маркировки полипептидов методом конденсации в присутствии карбодиимида применяют меченую β -ферроценилпропионовую кислоту [952]. Овальбумин модифицируют ферроценилсульфонилхлоридом [958], при этом на молекулу овальбумина вводится до 8,6 ферроценильных групп. Описана маркировка овальбумина и иммуноглобулина JgG, JgA и JgM человека

сульфатом ферроцена в водном буфере при pH 9 [959, 960]. При использовании хлорного железа вместо соли ферроцена количество вводимого в белок железа понижается.

Для ультраструктурной локализации гликогенов, гликокаликса кишечника и дезоксирибонуклеиновой кислоты по альдегидным группам использовали ферроценилметилкарбоксигидразид [961].

Хлормеркурферроцен оказался полезным цитохимическим красителем для тиольных групп шерсти [961]. Поскольку ртутьорганические соединения нестабильны в условиях электронной микроскопии, шерсть после взаимодействия с хлормеркурферроценом обрабатывают нитратом серебра, и в результате восстановления Ag(I) ферроценом на месте тиольных групп выделяется металлическое серебро [961]. Удобными объектами иммунологических исследований являются стероиды, меченные соединениями ферроцена. Исходя из карбоновых кислот ферроцена и ферроценилметиламина, были получены ферроценосодержащие эстроны, эстрадиолы, эстриолы, тестостероны, холестерин [660, 962—964].

Такие производные ферроцена, как ферроценилуксусная кислота, β -ферроценилэтиламин, β -ферроценилэтиллизотиоцианат, не могут быть использованы для маркировки полипептидов вследствие их низкой устойчивости [952].

Разработан твердофазный метод синтеза β -ферроценилаланилпептидов на основе фосфорсодержащих смол с хлорметиленовыми группами; описано получение этим методом $[DL-\beta\text{-ферроценилаланил}^4, \text{лейц}^5]\text{энкефалина}$ [965].

Возможность введения ферроценильных групп в полипептидную цепь открывает интересные перспективы использования металлоценов в иммуноанализе, поскольку расширяется возможность применения физико-химических методов для исследования белков. Был разработан новый метод иммуноанализа — металлоиммунологический [966]. Основная концепция этого метода — образование металлоорганических и координационных комплексов как маркирующих агентов для гаптепов и макромолекулярных антигенов. В литературе имеются сведения об электронно-микроскопических исследованиях белков, меченных ферроценом [952, 954, 959], например обнаружение антигенов на поверхности клетки [967]. Белки, меченные ферроценом и хорошо растворимые в воде, являются удобными объектами электрофоретических исследований [951]. Белки, меченные ^{59}Fe (в виде соединений ферроцена), используются для радиографических исследований [953].

Изучались также иммунологические свойства самого ферроцена. Введение небольших количеств ферроцена в полипептиды (2 молекулы ферроцена на полипептидную цепь) слабо влияет на количество образующихся антител. Большие количества ферроцена (10—16 молекул на цепь) проявляют сильную гаптенную активность, при этом до 70% антител направляется на ферроценильные группы. Способность ферроцена усиливать иммуногенность подобна свойствам ароматических аминокислот и циклогексилаланина. Однако ферроцен уникален в этом отношении, так как он повышает иммуногенность даже тех полипептидов, которые содержат 6% тирозина и уже являются хорошими иммуногенами [956]. Образование гаптепов и их свойства наблюдали при иммунизировании кроликов сывороточным альбумином, меченным 3-карбокси-4-ферроценилфенилизотиоцианатом [955].

Использование ферроцена в качестве метки для иммуноанализа является удобным в тех случаях, когда требуется быстрая локализация больших количеств антигена в почках. Однако способность ферроцена локализоваться в значительных количествах в гемоглобине, особенно в печени и почках, ряд авторов рассматривают как его существенный недостаток в иммунологических исследованиях [968], так как это может приводить к высвобождению железа, его не всегда желательному избыточному накоплению в организме и проявлению Fe-токсичности [969].

Химический и иммунологический аспекты маркированных ферроценом антител подробно рассмотрены в работе [956].

Показано [970], что гисто- и цитохимические свойства веществ при замене фенильной группы на ферроценильный заместитель заметно не меняются. Мукополисахариды при взаимодействии с диметилноктилферроценил-аммонийбромидом ведут себя так же, как при взаимодействии с триметилбензил-аммонийхлоридом.

Б. БИОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНА

Развитие биоорганических аспектов химии ферроцена в последние годы привело к моделированию обычных химических реакций на природных объектах. Это могут быть реакции ферроцена, катализируемые ферментами, реакции природных соединений, катализируемые соединениями ферроцена, получение аддуктов ферроцена с природными соединениями. В предыдущих разделах было рассмотрено обратимое редокс-титрование цитохрома С и оксидазы цитохрома солимоилизированной ферроценом [824, 825] (раздел IV.A) и синтез ферроценосодержащих гаптенон (раздел V.A). В данном разделе рассмотрены энзиматические реакции ферроцена. Прежде всего это реакции окисления и восстановления.

Окисление ферроцена и его производных (ферроценилкарбинола, ферроценилметил- и ферроценилдиметилкарбинолов) перекисью водорода катализируется пероксидазой хрена в нативной и иммобилизированной форме с образованием катиона ферроценния [971, 972]. В отсутствие энзима окисление перекисью протекает в незначительной степени. Одна пероксидаза без перекиси не окисляет ферроцен, который, однако, окисляется в присутствии двойной системы пероксидазы хрена—оксидазы глюкозы [972].

Изучено стереоспецифическое энзиматическое восстановление альдегидов и кетонон ферроцена с образованием оптически активных спиртов [973]. Кетонны, не содержащие ферроцен, не активны в данной реакции. Восстановление протекает в водно-спиртовом растворе глюкозы в присутствии печных дрожжей при 33° С за 20—40 мин. Ферментативные дрожжи использовались также для восстановления ферроценил-D-альдегида; одновременно с дейтерированным ферроценилкарбинолом выделены дейтерированные простые эфиры карбинола [974].

Имеются сведения об энзиматическом гидролизе ферроценосодержащих β-глюкопиранозидов [975].

Изучено ацилирование β-циклодекстрина *n*-нитрофениловым эфиром ферроценилкоричной кислоты [976, 977]. Продуктами реакции являются эфиры декстрина и ферроценилкоричной кислоты. Ацилирование протекает в 51 000 раз быстрее, чем гидролиз исходного соединения, это на два порядка выше, чем прежние результаты по ацилированию декстрина. Результат особенно важен, так как у самого β-циклодекстрина отсутствует активная каталитическая группа. Несомненно, что столь сильное ускорение связано с особенностями структуры самого ферроцена, который образует с β-циклодекстрином очень сильные аддукты, внедряясь в полость молекулы декстрина и облегчая таким образом протекание внутримолекулярных реакций [978]. В случае ацилирования ферроценовыми эфирами часть молекулы может образовывать мостики с ацильной частью цепи циклодекстрина. Это является, вероятно, причиной высокой энантиоселективности реакции. Реакция ацилирования β-циклодекстрина является моделью первой стадии гидролиза сложных эфиров, катализируемого сериновыми протеазами.

Под действием плесени *Sporotrichum sulfuresces* протекает гидроксилирование 1,2-(α-оксотетраметилен)ферроцена по C—H-связи шестичленного цикла с образованием *экзо*-6-гидроксиферроцена [1,2]циклогекс-1-ен-3-она [979].

Описанные реакции восстановления, гидроксирования и ацилирования свидетельствуют о том, что металлоорганическая природа ферроцена и его структура играют большую роль в протекании биоорганических процессов. Поэтому ферроцен является очень удобным модельным соединением для выяснения некоторых проблем метаболизма. Особенно большой интерес представляет реакция гидроксирования самого ферроцена. Ее изучение важно прежде всего для понимания механизма энзиматического гидроксирования ароматических колец в процессе жизнедеятельности организма, а кроме того, позволяет установить пути биопревращений ферроцена в организме. Процесс энзиматического гидроксирования ферроцена *in vitro* и *in vivo* описан в разделе V.B.

Особенности пространственной структуры ферроцена по сравнению с плоской структурой обычных ароматических соединений приводят и к другим уникальным результатам при изучении биологической активности соединений ферроцена. В качестве аналога фенилаланина β -ферроценилаланин изучен как ингибитор фенилаланиндекарбоксилазы из *S. Fecalis*, декарбоксилазы ароматических *L*-аминокислот почек свиньи и фенилаланингидроксилазы печени крыс и как стимулятор роста *Leuconostoc mesenteroides* [1980]. Во всех системах β -ферроценилаланин ведет себя аналогично фенилаланину, но проявляет уникальные свойства в качестве ингибитора фенилаланингидроксилазы.

Производные ферроцена являются ингибиторами и других биохимических реакций. Обладая большим по сравнению с изопропиламфетаминном сродством к цитохрому P-450, 2-аминопропилферроцен ингибирует окислительное N-деалкилирование изопропиламфетамина в печеночной микросомальной суспензии и элиминирование N-алкиламфетаминных соединений печени крыс, а также ингибирует метаболизм аминопирина и *n*-нитроанизола [1981, 1982]. Период жизни N-алкиламфетаминных соединений, например (+)- и (—)-бензиламфетамина, (+)-изопропиламфетамина и (+)-биамфетамина, в изолированной перфузированной печени крыс при добавлении эквимольных количеств 2-аминопропилферроцена увеличивается с 5—20 до 200 мин. В то же время он не оказывает никакого влияния на N-окисление N,N-диметилноктиламина.

Методом УФ-спектроскопии и флуоресценции изучено взаимодействие оксиметилферроцена в качестве металлоорганического субстрата с алкогольдегидрогеназой печени лошади [1983]. Оксиметилферроцен образует с алкогольдегидрогеназой прочный комплекс состава 1 : 1 с константой диссоциации $(1,4 \div 1,8) \cdot 10^{-4}$. Комплекс был выделен в кристаллическом виде и исследован методом рентгеноструктурного анализа.

Осуществлен синтез ферроценосодержащих углеводов — производных моносахаридов, ковалентно-связанных с ферроценом, путем нуклеофильного взаимодействия ферроценилкарбинола с сахарами, содержащими C—Br и C—OH-связи [1975], хлорангидридов моно- и дикарбоновых кислот с тиольными группами сахаридов, иодметилата диметиламинометилферроцена или ферроценилметилтозилата с O—COMe-группами [1984, 1985], ферроценилальдегида с аминогруппами сахаридов [1986]. Изучен кислотно-каталитический гидролиз β -глюкопиранозилгидроксиметилферроцена и -гидроксиметилферроцена, облегчаемый присутствием ферроценильной группы [1975, 1987]. Ферроценилметилениминопроизводные 2-дезоксид-сахароз легко гидролизуются уже при хроматографировании; более устойчивыми к гидролизу являются производные 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид-сахароз [1986].

Используя 1-бензил-1,4-дигидроникотинамид в качестве модели NADH, изучена каталитическая роль ионов металлов при восстановлении формилферроцена [1988].

В. ТОКСИЧНОСТЬ ФЕРРОЦЕНА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

В целях изучения распространения ^{55}Fe и ^{59}Fe в организме и перевода для этого железа из живого организма в устойчивое и легко растворимое в органических растворителях соединение был разработан метод получения хлористого железа из железа гемоглобина с последующим превращением его в ферроцен [989].

Методом радиоактивной метки было изучено распределение ферроцена в живом организме (на крысах, мышах и морских свинках), накопление его в различных органах и вывод из организма [990, 991]. Исследования показали [990], что вначале весь введенный ферроцен (100 мг на 1 кг живого веса) адсорбируется организмом, затем в течение 12 дней свыше половины его выводится с мочой и около 10% — с фекалиями; при этом железо выводится в виде соединений ферроцена, т. е. в организме ферроцен претерпевает биопревращения. Значительные количества ферроцена остаются в организме. В жировой ткани крыс вначале отмечено повышенное содержание ^{59}Fe , которое быстро снижается менее чем до 1% от введенной активности (в жировых тканях морских свинок и мышей не обнаружено отложения ферроцена [991]). Содержание железа в печени в течение двух дней после приема ферроцена увеличивается до концентрации, превышающей первоначальное содержание в жире, а затем относительно стабилизируется на уровне 21% от общей активности. Общее содержание и концентрация ^{59}Fe в печени гораздо больше, чем в других органах. Концентрация ^{59}Fe в крови по всем показателям увеличивается и через 12 дней составляет 3% от введенной активности, причем практически все железо в крови поступает в гемоглобин. В мозговых тканях и в почках содержание ферроцена не превышает 0,3%.

При изучении локализации производных ферроцена в организме белых кроликов в основном были получены те же результаты, кроме содержания ферроценовой метки в печени [968]. Через неделю после введения в печень накапливается 3,9% металлоценовой метки от общей введенной активности. Интересная закономерность обнаружена при сравнении метаболизма двух типов соединений ферроцена — низкомолекулярного индивидуального производного хлоргидрата аминотилферроцена (свободная метка) и ферроцена, ковалентно-связанного с полимерной цепью синтетических полипептидов. Через 3 недели после введения содержание ^{59}Fe в эритроцитах составило 9—11% для ферроценосодержащих полимеров и только 2,9% для ферроценилметиламина, в почках — 2,9 и 0,4% соответственно, в печени содержание железа оказалось одинаковым. Это свидетельствует о том, что метка ^{59}Fe , полученная при расщеплении полипептида, гораздо быстрее усваивается организмом и внедряется в ткани, чем при инъекции свободной метки [968].

Проведено сравнительное распределение карбоновых кислот ферроцена и рутиноцена, меченных ^{59}Fe и ^{103}Ru в организме мышей [992]. Оба металлоцена имеют очень высокие значения концентрационного отношения почки: мышцы (примерно 1000). Рутиниоцен биологически более стабилен и имеет преимущества как диагностический агент перед ферроценом.

При приеме ферроцена перорально (в виде таблеток) в количестве 300 мг/кг в течение 4 недель происходит снижение содержания гемоглобина и эритроцитов в крови собак. Дозы 300 и 1000 мг/кг приводят к циррозу печени. После прекращения опытов наблюдаемые явления исчезают и не возобновляются в течение 12—26 месяцев [993]. Испытания на мышах показали, что размер печени в результате приема диниопентилферроцена значительно увеличивается, однако существенных гистологических отклонений от нормы не обнаружено, кроме отложения большого количества железа [994].

При пероральном введении крысам раствора ферроцена в масле из мочи был выделен и охарактеризован ферроценосодержащий метаболит — диациetat метилового эфира ферроценилглюкуронида [995]. Расщепление этого

метаболита кислотным гидролизом с последующим метилированием приводит к образованию метоксиферроцена. Это свидетельствует о том, что агликоном является гидроксиферроцен. Гидроксилирование ферроцена протекает также *in vitro* — под действием жизнеспособной микросомы печени, кофактора NADPH, и молекулярного кислорода. Процесс ускоряется примерно в 7 раз путем предварительного введения крысам фенобарбитала и ингибируется окисью углерода. Таким образом, один из путей превращения ферроцена в организме заключается в энзиматическом гидроксилировании, в котором участвует цитохром P-450. В результате образуется гидроксиферроцен, который затем либо распадается вследствие низкой стабильности (выделяющееся железо идет далее на построение гемсодержащих ферментов), либо дает конъюгаты с глюкуроновой кислотой или с сульфатом (второй выделенный метаболит ферроцена).

В отличие от поведения самого ферроцена при введении в организм крыс 2-аминопропилферроцена через 96 час. выводится 56—94% от исходной активности и при этом не обнаружен никакой метаболит, содержащий продукт превращения ферроценовой молекулы [982].

Отмечено, что выводимые из организма морских свинок ферроценосодержащие метаболиты растворимы в органических растворителях, а метаболиты человека перастворимы в них [991].

Изучена сравнительная токсичность различных производных ферроцена [994]. Карбоновые и сульфокислоты ферроцена несколько более токсичны, чем сам ферроцен, и легче выводятся из организма. Алкил- и ацилферроцены менее токсичны и легче адсорбируются организмом, при этом токсичность ацилферроцена намного выше, чем алкилферроценов, дипроизводные менее токсичны и хуже адсорбируются, чем монозамещенные ферроцены. Токсичность повышается с ростом гомологического ряда алкилферроценов, и одновременно ухудшается их адсорбция; оптимальными являются алкилферроцены, содержащие в боковой цепи 4—6 атомов углерода. Среди алкилферроценов наименее токсичным является неопентилферроцен. Токсичность некоторых безопасных для мышей алкилферроценов увеличивается, если вводить соединения ферроцена в организм в виде раствора в жирах (оливковом, кукурузном, арахисовом масле), причем с увеличением количества жира токсичность повышается; растворы ферроценов в медицинском парафине менее токсичны.

Симптомами токсичности ферроцена являются конвульсии [982, 994], причем при введении летальных доз сила конвульсий у крыс может быть так сильна, что приводит к вывиху спинного хребта. Большие дозы производных ферроцена повышают чувствительность крыс к электрошоку. Конвульсантные симптомы значительно возрастают при введении ферроценов в организм в растворах жиров.

При систематическом попадании алкилферроценов на кожу местные изменения в области загрязнения слабо выражены и ограничиваются поверхностным локальным дерматитом. При длительном контакте с кожей соединения способны проникать через неповрежденную кожу и кумулировать в организме. При попадании в глаза алкилферроцены вызывают поверхностный конъюнктивит [996].

По острой токсичности, по классификации Ходжа и Стернера, алкилферроцены следует отнести к малотоксичным и практически нетоксичным соединениям, т. е. они являются продуктами, практически безопасными в условиях производства [996].

Изучена токсичность ферроценосодержащих бензодиазепинов [997]. Соединения нетоксичны: летальные дозы LD_{50} (на мышах) для 1-метил-1,3-дигидро-5-ферроценил-2Н-1,4-бензодиазепинона-2 составляют 775 мг на 1 кг веса (при введении внутривенно) и 900 мг на 1 кг веса при введении перорально; летальные дозы его 1-метил-7-дипроизводного составляют 900 и 450 мг на 1 кг веса соответственно.

При внутрибрюшинном введении мышам растворов производных ферроцена в водном диметилсульфоксиде летальные дозы оказались следующими: для 1,1'-бис-(3-хлорпропан-1-оил)ферроцена — 540 ± 20 мг/кг [998], для гидрохлорида диметилового эфира 4-ферроцениламино-N-фталилглутаминовой кислоты — 200 мг/кг [999], для N^α-ферроценоилсарколизина и ферроцениламидов N^α-ацетилсарколизина и хлорфенацила — 1,5 г/кг, для ферроценового аналога амбихина — 30 мг/кг, для n-[ди(2-хлорэтил)амино]-бензальминоферроцена — 40 мг/кг [1000], для полигидробромидов $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NHR}$ — 12,5 мг/кг, для свободных полиаминов — 25 мг/кг [1001], для 2-ацетоксиферроценкарбоновой кислоты (аналога аспирина) — 200 мг/кг [1002]. Введение крысам дозы 2-ацетоксиферроценкарбоновой кислоты в количестве 50 мг/кг приводит к 20%-ной смертности и очень жестоким симптомам токсичности [1002]. Оральное введение менее токсично.

Г. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

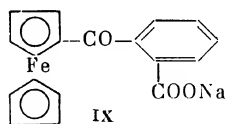
Большинство исследований, проводимых с целью изучения биологической активности производных ферроцена и возможности применения их в медицинской практике, относятся к синтезу препаратов для лечения заболеваний, вызываемых дефицитом железа в организме человека и животных — железodefицитная анемия.

В литературе имеются многочисленные сведения о применении для лечения железodefицитной анемии многих производных ферроцена. Все их можно разделить на два основных класса: а) моно-, ди- и полизамещенные ацил-, алкил- и арилферроцены [1003—1035] и б) циклические производные — ферроценофаны, содержащие в мостике полиметиленовые группы [58, 59, 1036—1038], простые эфирные связи [1039—1043], тиоэфирные группы [1039, 1044—1047] и атом азота [60]. Циклические производные менее токсичны, легче адсорбируются организмом и более эффективны по сравнению с алкилферроценами [1043, 1045]. Кроме того, для этих же целей было предложено использовать N-ферроценилметиламинокислоты [1048], серосодержащие кетоны [1049, 1050], кетоны с циклоолефиновыми заместителями [1051, 1052] и производные ферроцена — продукты конденсации алкилферроценов с карбонильными соединениями [1031]. Изучено влияние на процессы кроветворения ферроценсодержащих алкилирующих соединений (метилового эфира N^α-ферроценоилсарколизина и ряда других производных — ферроценовых аналогов противоопухолевых препаратов) [1000].

Обзор антианемичных свойств некоторых алкилферроценов вместе с анализом их токсичности приведен в работе [994].

На основе указанных соединений ферроцена разработаны лечебные композиции и фармацевтические формы для введения препаратов внутрь организма — в виде растворов, таблеток, капсул, сиропов. Единица дозы препарата содержит обычно 5—500 мг соединения [58, 1045]. Плохая растворимость в воде несколько затрудняет введение в организм указанных выше соединений и их дальнейшее всасывание.

В Институте элементоорганических соединений АН СССР совместно с Ленинградским институтом гематологии и переливания крови Министерства здравоохранения СССР создан на основе ферроцена препарат для лечения заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме. Препарат прошел клинические испытания и внедрен в медицинскую практику под названием «ферроцерон» (ferrogsegonum) [1053—1061]. Препарат представляет собой натриевую соль o-карбоксибензоилферроцена (IX) — нетоксичное соединение, хорошо растворимое в воде, устойчивое при хранении на воздухе. Препарат не оказывает побочного действия и не имеет противопоказаний.

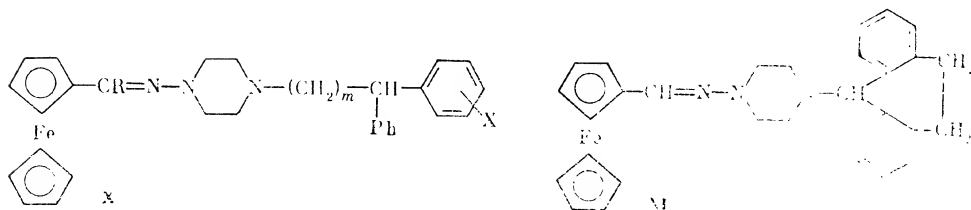


Препарат оказывает сильное стимулирующее действие на процессы кроветворения. При введении в организм он разлагается, образуя активное железо, которое быстро всасывается в кровь из желудочно-кишечного тракта. Большая часть железа идет на построение новых молекул гемоглобина, а также гемосодержащих ферментов (каталаза, пероксидаза и др.), а часть его, откладываясь в печени и селезенке, пополняет депо железа в организме.

Препарат эффективен при лечении анемии и в тех случаях, когда другие антианемичные средства не дают эффекта (соли железа, восстановленное железо).

Ферроцерон применяется для лечения железодефицитной анемии различного происхождения и других заболеваний, в этиологии которых имеется дефицит железа. Эффективным оказалось применение ферроцерона для лечения озоны [1062]. У большинства больных озоной при отсутствии явного проявления анемии отмечалось низкое содержание железа в сыворотке крови. При проведении курса лечения озоны ферроцероном наблюдалось возрастание содержания железа в сыворотке крови и резкое клиническое улучшение; рецидивы заболевания были редки. Ферроцерон эффективен и при лечении парадентоза, нередко сопровождающего заболевания озоной [1063].

Некоторые производные ферроцена оказались активны при лечении язвенных заболеваний. В качестве ингибиторов пепсина применяют комплексные гидразоны X, образующие с органическими и неорганическими кислотами нетоксичные соли [1064]. Соли 1-дифенилметил-4-(ферроценилметиленамино)-пиперазина по фармакологическому эффекту сравнимы с известным антиязвенным препаратом 1-[2-(*o*-хлорбензгидроксип)этил]-4-(*o*-метилбензил)пиперазином, но превосходят его по активности [1065]. Одним из лучших соединений в отношении антиязвенной активности оказалось соединение XI [1066]. Соединение XI является также антиконвульсантом и не дает нежелательных побочных явлений в отношении центральной нервной системы.



Слабой антиконвульсантной активностью обладают также 1-метил- и 1-метил-7-под-1,3-дигидро-5-ферроценил-2П-1,4-бензодиазепиноны-2 [1997]. Стимуляторами активности центральной нервной системы являются 1-ферроценил-2-аминопропан и производные ферроцена, относящиеся к классу гидантоинов, в частности 5-ферроценилгидантоин [1067]. 2-Аминопропилферроцен, в отличие от своего аналога амфетамина, является очень слабым депрессантом [982].

Широко исследуется антиканцерогенная активность производных ферроцена. Изучены ферроценсодержащие производные известных противоопухолевых препаратов — метиловый эфир N^α-ферроценоилсарколизина, ферроцениламиды N^α-ацетилсарколизина и хлорфенацила, ферроценовый аналог амбихина, *n*-[ди-(2-хлорэтил)амино]бензальминоферроцен. Соединения были изучены на штаммах саркомы 37, аденокарциномы молочной железы АК-755, рака легкого Льюиса и саркомы 180. Введение ферроцено-

вой группы не уменьшает угнетающего действия препаратов на процессы кроветворения, но снижает их противоопухолевую активность [1000]. 4-Ферроцениламиноглютаминная кислота оказывает слабо выраженное противоопухолевое действие при саркоме 37 (примерно 30% торможения), а в остальных случаях неактивна [999].

Для проведения конденсации с нуклеиновыми кислотами на поверхности раковых клеток синтезированы полиамины ферроцена $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NHR}$ и изучена их антиканцерогенная активность [1001]. Все амины оказались достаточно токсичными и не обладали антиканцерогенной активностью. Однако амиды $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CONHR}$, из которых были получены полиамины, проявляют низкую, но заметную активность в отношении лимфотической лейкемии F-388 [1001].

Нитрогуанидилгидразон ацетилферроцена неактивен в отношении карциносаркомы Walker'a [1068].

Противоопухолевыми и антиоксидантными свойствами обладают диоксиацетиленовые производные ферроцена, в частности 1-ферроценил-1-фенил-4-метил-1,4-диоксипент-2-ин [1069]. Введение этого соединения в организм совместно с 3,4-бензпиреном не вызывало появления опухоли в течение 120 дней (срок, при котором происходит возникновение опухоли после введения 3,4-бензпирена). При этом токсичного действия производных ферроцена на живой организм не обнаружено. Являясь антиоксидантом, соединение вызывает задержку повышения ингибирующей активности лизосом при химическом канцерогенезе. Это же соединение является ингибитором роста клеток куриных эмбрионов; изменения в функциональном состоянии клеток выражаются в уменьшении количества свободных радикалов, при этом изменяется содержание нуклеиновых кислот, холестерина и ферментов [1070].

Новый класс синтетических антибиотиков получен на основе ферроценовых производных пенициллина и цефалоспорина [1071—1075]. Натриевые соли ферроценилпенициллина и цефалоспорина проявляют активность в отношении *Staphylococcus aureus*. Ферроценовое производное пенициллина при этом более активно, чем бензилпенициллин. Соединения ферроцена ведут себя так же, как ингибиторы β -lactamase [1072]. Ферроценовый аналог аспирина — 2-ацетоксиферроценкарбоновая кислота, синтезированная на основе ферроценил-2-тетрагидропиранилового эфира, не обнаруживает противовоспалительной активности [1002, 1076].

В качестве соединений, обладающих потенциальной физиологической активностью, были синтезированы и изучены аммонийные соли на основе диметиламинометилферроцена и бромстильбенов и -толанов [1077], азометины ферроцениламина [1078], диацетиленовые эфиры *n*-фенилферроцена [1079], моно-О-(ферроценилметил)гекситолы [1080]. Для изучения антихолинэстеразной активности были получены эфиры диферроценилфосфиновой и -тиофосфиновой кислот [1081].

Аминокислоты, содержащие ферроценильные группы, в частности N-карботоксиметиламид N- α -ферроценилэтил-N-феноксаацетил-1-аминоциклогексанкарбоновой кислоты, являются промежуточными продуктами для синтеза антибиотиков [515].

Д. ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА КАК АНТИМИКРОБНЫЕ СРЕДСТВА И УДОБРЕНИЯ

Некоторые производные ферроцена оказались активными по отношению к различным микроорганизмам, и было предложено использовать их в качестве компонентов фунгицидов, пестицидов, акарицидов.

Эффективным инсектицидом, применяемым в количествах 1 : 2000 (по весу), оказался ферроценилметилазид [1082, 1083]. Были разработаны и испытаны композиции в виде раствора, эмульсии, порошков и гранул.

Пестицидными и фунгицидными свойствами обладают также растворимые в воде бисульфитные производные моно- и диальдегида ферроцена [1084], тиокарбоксилаты [1085], ацетилферроцен и карбинолы ферроценового ряда [44], ферроценовые бициклические эфиры и тиоэфиры [1039], циклические продукты взаимодействия малеинового ангидрида с ферроценом в присутствии циклических эфиров (тетрагидрофурана и диоксана) [1086]. Бактерицидное действие оказывают диметилоктилферроцениламмоний бромид [970] и амид (N-ферроценоил)фенилуксусной кислоты [1087], а также ртутные хелаты на основе β -дикетонов ферроцена [1088]. Хелаты можно использовать и для внесения в почву жизненно важных микроэлементов [1082]. Слабой бактерицидной, фунгицидной и антипаразитарической активностью обладают производные ферроценилкарбогидразида с конденсированными циклами [1089]. Сам ферроцен в количествах 1—10% повышает инсектицидное действие пафалина [26].

Ацетатные волокна, модифицированные формилферроценом (0,5—1% от веса ацетилцеллюлозы), обладают антимикробными свойствами [290].

Изучена противомикробная активность ферроцениламинометилфосфонатов $\text{FcSXR}^1\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$ по отношению к некоторым видам бактерий и грибов [1090]. Введение ферроценильного радикала в аминоксиды по сравнению с другими подобными соединениями несколько повышает антимикробную активность. *бис*-Амидофосфонаты, $\{[\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{CH}_2\text{Fc})]\text{CH}_2\}_2$, обладают инсектицидной, акарицидной, гербицидной и фунгицидной активностью [1091].

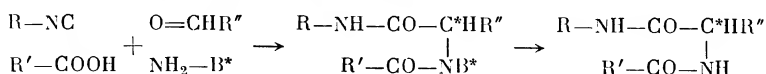
Большая серия производных ферроцена, обладающих противомикробными и противогрибковыми свойствами, получена на основе непредельных кетонов и галогенсодержащих непредельных кетонов [988, 1092, 1093]. В высокой концентрации соединения проявляют бактерицидную активность, а в низкой — бактериостатическую активность. Отмечено ингибирующее действие галогенацетилферроценов на рост *Bacillus subtilis* и *E. coli*, дрожжевых организмов, например *Candida pseudotropicalis*, *Mycobacter*, BCG, *M. fortuitum* [1092].

Непредельные кремнийорганические производные ферроцена ингибируют рост и развитие некоторых микроорганизмов, поражающих бахчевые культуры [47].

Соединения ферроцена являются синергистами для инсектицидов и акарицидов различных классов, причем их синергический эффект значительно выше, чем у пиперонилбутоксида [1094]. Соединения ферроцена предложено использовать в составе удобрений для предотвращения железного авитаминоза растений [1095—1099].

Е. СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ

Разработан новый метод стереоселективного синтеза пептидов, заключающийся в конденсации четырехкомпонентной системы, состоящей из карбоновой кислоты, первичного амина, карбонильного соединения и алкилизонитрила (реакция Ugi) [1100—1106].



При этом у карбонильного углеродного атома возникает асимметрический центр желаемой конфигурации, индуцируемый с помощью дополнительной системы (NH_2B^*), обладающей высокой хиральностью и отщепляемой по окончании реакции. Среди большого количества изученных аминов наиболее подходящими, отвечающими всем требованиям, оказались амины ферроценового ряда: (*R*)- α -ферроценилэтиламин, 1-дифенилметил-2-аминометилферроцен и α -ферроценилизобутиламин. Последний является наиболее эф-

фективной хиральной матрицей [1107, 1108]. Амины ферроцена доступны (разработан метод синтеза α -ферроценилэтиламина с выходом 80% из α -оксиэтилферроцена [1109]), легко могут быть расщеплены на оптические антиподы, нуклеофильное замещение у α -углеродного атома ферроценпалкильных производных протекает с сохранением конфигурации, производные ферроцена с плоскостной хиральностью обладают сильной асимметрической индукцией, наконец, ферроценпалкильная группа легко может быть обменена на водород в мягких условиях с сохранением хиральности отщепляемого α -ферроценпалкиламина [1110]. Разработан метод регенерирования α -аминоалкилферроценов путем отщепления их в мягких условиях от пептидов для повторного использования [1111].

VI. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

А. ТЕРМОРАСПАД ФЕРРОЦЕНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Вопрос о применении ферроцена в электронной технике подробно рассмотрен в книге «Металлоорганические соединения в электронике» [1112]. Ферроцен отличается от остальных металлоорганических соединений высокой термической устойчивостью и устойчивостью при фотооблучении, связь цикlopентадиенильное кольцо—железо наименее полярна среди остальных цикlopентадиенильных соединений переходных металлов и очень прочна. Поэтому ферроцен значительно отличается от других металлоценов составом продуктов пиролиза в газовой фазе. В первую очередь при термоллизе ферроцена происходит диссоциация связи углерод—водород и главным газообразным продуктом разложения является водород, количество которого увеличивается по мере разложения [1113], а в состав твердых продуктов входят карбиды и продукты полирекомбинации, приводящие к загрязнению металла углеродом [1114, 1115].

В работе [1116] описан процесс получения карбида железа Fe_3C при разложении ферроцена при высоких температурах (475—600 °C) и пониженном давлении (5 мм рт. ст.).

В высокочастотном поле ферроцен ионизирует с осаждением железа на холодном катоде, в то время как при испарении ферроцена в вакууме на медную подложку, нагретую до 600 °C, осадка железа на ней не обнаружено [1117].

В результате термообработки сополимеров фурфурилового спирта с ферроценом или ацетилферроценом в вакууме 10^{-3} торр при температурах 400—2500 °C получены образцы стекловидного углерода [1118—1125], содержащие в углеродной матрице сверхтонкие частицы железа, свойства которых в изолированном состоянии подобны свойствам газообразного железа [1118]. Основное количество атомарного железа коагулирует, образуя сверхтонкие частицы размером менее 10 Å с групповой кристаллической решеткой, парамагнитные частицы размером более 30 Å с гексагональной плотноупакованной структурой, сверхпарамагнитные частицы размером 10—25 Å с расширенной объемно центрированной кубической решеткой и ферромагнитные частицы размером более 30 Å, имеющие стандартную объемно центрированную кубическую решетку [1123]. Размер частиц зависит от исходного соотношения фурфурола и ацетилферроцена [1122, 1125]. Помимо сверхтонких частиц при пиролизе образуются частицы карбида железа Fe_3C и ионы Fe^{1+} , которые в большей степени подвержены окислению, чем феррочастицы. В некоторых случаях, в зависимости от соотношения исходных веществ и температуры термообработки, образующиеся частицы стекловидного углерода пирофорны [1118, 1122]. Повышение температуры термообработки мало влияет на количество образующегося железа, но степень агрегирования частиц при этом увеличивается [1125].

Электросопротивление стекловидного углерода значительно снижается в результате модификации его железом при термообработке до 800 °С, выше 800 °С разница между модифицированными и немодифицированными образцами снижается. В то же время увеличение концентрации железа ведет к существенному возрастанию разрывной прочности углей, полученных при 500° С, однако при повышении температуры карбонизации прочность железосодержащих углей снижается [1119]. Присутствие диспергированного железа ускоряет графитизацию стекловидного углерода [1119, 1120]. Снижение разрывной прочности и повышение электрического сопротивления с ростом температуры обусловлено образованием больших пор в углеродной матрице при высоких температурах [1121].

Образцы стекловидного углерода, содержащие железо, получены также пиролизом сополимеров фулфурилового спирта с винилферроценом и ферроцендикарбоновой кислотой [1126], а также ферроцен-фенольных смол — продуктов полимеризации ферроценилкарбинола, фенола и формальдегида с последующим отверждением гексаметилентетрамином [1127]. В последнем случае продукт растирают до тонкозернистой структуры и получают частицы железа, обладающие ферромагнитными свойствами. Использование для получения таких ферромагнитных частиц ферроцена оказалось достаточно ценным, так как ранее применяемые методы по дисперсии железа в цеолитной матрице приводили к разрушению структуры цеолита. Диспергированное в цеолитной или углеродной матрице железо представляет интерес как сверхмагнитный железный катализатор на носителе. Изучены магнитные свойства таких систем [1118, 1126].

Изучен процесс каталитической графитизации углерода под действием тонкодисперсных металлов. Образцы углерода получены пиролизом фенольных смол, содержащих металлоорганические соединения. Низшая степень кристалличности наблюдалась для образцов, полученных в присутствии ферроцена и кобальтоцена [1128].

При термической обработке каменноугольного пека, содержащего более 5 вес. % железа в виде ферроцена, образуются микросферические мезофазные частицы, отличающиеся однородностью состава [1129, 1130]. Почти все сферы мезофазы имеют одинаковый размер и покрыты мелкими кристаллами α -Fe и FeS. Увеличение содержания железа способствует образованию более мелких сферических частиц мезофазного углерода. Предположено, что кристаллы металлического железа определяют размер сфер мезофазы и ускоряют процесс ее образования. Кроме того, кристаллы железа проникают также и внутрь коалесцированных частиц мезофазы.

При нагревании графитных нитей, пропущенных через 2%-ный раствор ферроцена в бензоле, в инертной атмосфере при 800 °С на поверхности нитей получают пленку металлического железа. Графито-резиновые композиции на основе таких нитей обладают повышенными противообдирными свойствами [1131].

В отличие от процесса термоллиза распад ферроцена при лазерном облучении протекает в основном до атомов железа [1132].

Металлическое железо образуется также при облучении ферроцена и ацетилферроцена потоком нейтронов в экспериментальном канале реактора и в тепловой колонне реактора [1133—1135]. Это явление использовано для получения железа, обогащенного изотопом ^{59}Fe по методу Сцилларда—Чалмерса. Образование железа, обогащенного ^{59}Fe , при облучении ферроцена более эффективно, чем при облучении металлического железа: удельная активность ^{59}Fe составила примерно 0,8 мкюри/г при облучении ферроцена в течение 10 час. в эксплуатационной колонне реактора и 2,65 мкюри/г в тепловой колонне; при облучении металлического железа может быть достигнута активность ^{59}Fe 8 мкюри/г только за 300 дней [1133].

Описан процесс получения ультрачистого железа из ферроцена [1136], но не термоллизом, а восстановлением водородом $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который образуется при разложении катиона ферроцения 5%-ной H_2O_2 .

При взаимодействии ферроцена и хлорферроцена с атомарным водородом в плазме тлеющего разряда получают мелкозернистые порошки металлического железа со значительным (до 50%) содержанием ароматических углеводородов, углерода и карбида железа [1137].

При окислении ферроцена в газовой фазе на подложку, нагретую до 700—1000 °С, осаждается монокристаллическая пленка (500—5000 Å) высокочистого ферромагнитного окисла железа [1138—1140]. Такая же пленка образуется при окислении полимеров винилферроцена кислородом при температуре 380 °С [1141, 1142]. Пленка может быть использована для изготовления фотошаблонов: при действии электронного луча растворимость слоя окислов железа на экспонированных участках снижается. После обработки экспонированной пленки растворами кислот в результате селективного удаления частиц окислов железа получают изображения, прозрачные для видимого света, но непрозрачные для УФ-лучей: покрытия пропускают более 30% света с длиной волны 5890 Å и менее 1% света с длиной волны 3980 Å [1140—1142].

Б. СОЗДАНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен и его соединения более устойчивы к действию УФ-радиации, чем аналогичные соединения ароматического ряда, однако в определенных условиях они претерпевают фотораспад, который зависит от природы растворителя, присутствия кислорода и влаги и длины волны излучения. Выше были описаны отдельные направления использования ферроцена в фотохимических процессах (см. разделы II.Б.б, II.Б.в, II.В.а, III. А и III.Г.а). В данном разделе рассматривается возможность использования соединений ферроцена при создании светочувствительных композиций для различных репрографических материалов. Обзор по применению ферроцена при получении изображений приведен в работе [1143].

Реакция фотолиза производных ферроцена протекает в течение нескольких минут при освещении солнечным светом или ртутной лампой и сопровождается значительным изменением окраски первоначально яркоокрашенных растворов, поэтому на основе соединений ферроцена были созданы композиции для светокопировальных материалов. Для этих целей предложено использовать сам ферроцен [1144—1155], алкил- и арилферроцены [1156—1160], ацилферроцены и ферроценкарбоновые кислоты [1144, 1157—1166], цианоферроцены [1156, 1167], ненасыщенные ферроценилкетоны (соединения циннамольного ряда) [1158, 1159, 1168—1171], галогенпроизводные ферроцена [1156], ферроценсульфокислоты [1156, 1158, 1159, 1172—1175], амины ферроцена [1176], поливинилферроцен и его сополимеры [1177—1185], продукты конденсации ферроценилальдегида и другие полимеры [1186—1189].

Механизм получения изображения, связанный с распадом ферроценовой молекулы, зависит от присутствия в светочувствительной композиции других добавок. Чаще всего используют композиции, содержащие галоформы, которые дают с соединениями ферроцена комплексы с переносом заряда. Иногда изображение получают путем введения в фоточувствительный слой хелатообразующих лигандов (бипиридил, фенантролин, 8-оксихинолин), усиливающих окраску ионов железа, с которыми они образуют стойкие к действию света и тепла комплексы [1156, 1159, 1183]. Использование солей диазония основано на том, что фотолизу подвергаются не сами соединения ферроцена, а продукты их взаимодействия с диазосоединениями [1157, 1165].

Предложены смешанные ферроцен-серебряные композиции [1190]. Иногда используют изменение окраски непосредственно за счет фотораспада ферроценовой системы (коричневое изображение); светочувствительность повышается в присутствии аминов и фенолов [1144].

Применение ферроцена в светочувствительных композициях позволяет получать изображения с различной окраской в зависимости от исходного соединения ферроцена и целевых добавок: желтой [1170, 1173, 1179], желтой с голубым фоном [1164, 1185], оранжевой [1158], красной [1159], красно-пурпурной [1172], коричневой [1144, 1150, 1191], коричнево-фиолетовой [1144], голубой [1144, 1152, 1153, 1178], голубовато-фиолетовой [1157, 1165], синей [1167], зеленоватой [1147, 1180, 1182], черной [1181]. Например, композиции на основе ферроценсульфокислоты в присутствии различных ароматических фенолов могут иметь голубоватую, фиолетовую, зеленую или красно-коричневую окраску [1174, 1175].

Соединения ферроцена используют не только для цветной печати, но и для получения электрофотографических материалов с многократным копированием; в этом случае при фотооблучении экспонируемая поверхность становится проводимой [1147, 1159, 1176, 1183, 1184, 1189].

Композиции, получаемые с помощью производных ферроцена, отличаются повышенной светочувствительностью к лучам видимой области спектра и γ -лучам, хорошо сохраняются в темноте, легко фиксируются и активизируются [1148, 1150, 1151, 1172, 1192], обладают высокой адгезией к основе [1166], могут быть использованы для записи рельефного изображения (при толщине светочувствительной пленки 20 мкм глубина рельефа составляет 3 мкм) [1160].

Получены также окрашенные фототермографические композиции, которые обладают повышенной термочувствительностью и высокой термостабильностью [1191, 1193].

Светочувствительные ферроценовые красители используются для ускорения отверждения желатинны в фотографических процессах [28, 1186].

Постоянство значения квантового выхода реакции фотоллиза подметилата α -пиридилферроцена в широком интервале длин волн, большая оптическая плотность при невысокой концентрации, доступность и устойчивость при хранении делают возможным применение указанного соединения для создания химического актинометра [1194].

Композиции, позволяющие получать фиксированное изображение под действием электронного луча, получены на основе органических полимеров (ацетилцеллюлозы, полиизобутилена, сополимеров метилметакрилата с глицидилметакрилатом, метакрилахлоридом, метакриловой кислоты) и производных ферроцена (кислот, кетонов, галогенкетонов, хлорагидридов кислот, спиртов) или на основе сополимеров винилферроцена с органическими полимерами [1195—1201]. Присутствие ферроцена в композициях существенно повышает их чувствительность. Композиции могут быть использованы в полупроводниковых устройствах и интегральных схемах [1195].

В. КРАСИТЕЛИ И ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

В качестве исходных соединений для синтеза красителей были предложены аминокферроцен [1202], ферроцениларилкетоны — продукты взаимодействия галогенферроценов с фенольными и тиофенольными соединениями щелочных металлов [50], арилферроцены, в частности 3-бифенилферроцен [51]. В тех случаях, когда требуется высокая термическая устойчивость красителей, предложено использовать продукты конденсации ферроцена с альдегидами (параформом, бензальдегидом) в присутствии минеральных кислот (соляной, фтористоводородной) [41].

Эффективные красители для шерсти и искусственного и натурального шелка получены на основе продуктов конденсации ферроцена и фталевого

ангидрида с последующей циклизацией и восстановлением [1203—1207].

Для крашения полиэтилентерефталатных волокон предложено использовать диацетилферроцен, который вводят в массу перед проведением процесса переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем. В результате получают продукт с равномерной окраской бежевого цвета [1208]. Описан фиолетовый краситель полиамидных и полиэфирных волокон — иодметилат 2-ферроценил-4-метил-5,5-бензохинолина, который позволяет получать окраску, устойчивую к действию света, снега и УФ-облучения [1209].

Для усиления перламутрового эффекта и повышения ударопрочности в композицию на основе полистирола и полиакрилата вводят ферроцен или ацетилферроцен [1210].

Большое количество красителей было получено на основе ферроценальдегида. При его конденсации с 1,4-диметилпирролами [1211] получают голубые красители, с аммонийными солями 2-метилбензтиазола [1186, 1212] — фиолетовые, с 1,3,3-триметил-2-метилениндолином [1213] — ярко-зеленые. Ферроценовые цианины, тиацанины и диметилмероцианины являются устойчивыми полиметиленовыми красителями [1213—1215], оптические и фотографические свойства которых хорошо изучены.

Введение ферроцена в молекулы тиакарбоцианина и мероцианина резко смещает максимум поглощения в длинноволновую область. По своему батохромному действию ферроцен в положении 6 и 5 тиакарбоцианина превосходит многие аукохромные группы.

Ферроцен при взаимодействии с маленновым ангидридом и циклическими эфирами (тетрагидрофураном, диоксаном) образует аддукты 1 : 1 : 1, которые могут применяться в качестве составных частей типографских красок [1086].

Описано получение пленок льняного масла — основы промышленных красителей, содержащих химически связанный ферроцен, путем растворения винилферроцена в льняном масле [248, 439]. При этом концентрация связанного ферроцена колеблется от 0,1 до 5%.

Г. АНТИСТАТИКИ

Хелатные соли поливалентных металлов и β -дикетонатов ферроцена являются антистатическими присадками к бензинам [287, 597, 1216, 1217]. Наиболее эффективным антистатиком оказался диолеат (ферроценил- β -дикетонат)-хрома [1218]. Введение 0,001—0,005% соединений такого типа в нефтепродукты повышает их электропроводность в $(3 \div 8) \cdot 10^3$ раз и практически устраняет электризацию. На эксплуатационных свойствах бензинов добавление присадок практически не сказывается. Промышленные испытания показали высокую эффективность их действия на различных режимах перекачки светлых нефтепродуктов до скоростей 7—10 м/сек. Количество пожаров на предприятиях резко сокращается.

Введение антистатических присадок в клеи на основе легких нефтепродуктов в количестве 0,2% позволяет увеличить электропроводность клеев в 160 раз и снизить электризацию в 13 раз.

Кроме хелатных соединений в качестве эффективных антистатических присадок для полимерных материалов были предложены также сополимеры ферроцена (продукты конденсации ферроцена с кротоновым альдегидом в присутствии двуххлористого олова [1219]), четвертичные аммонийные соли ферроцена [1220, 1221] и енольные эфиры (продукты конденсации диацетилферроцена со сложными эфирами, в частности с изопропенилацетатом [1222]).

Д. СТАБИЛИЗАТОРЫ МОНОМЕРОВ

Парамагнитные ферроценсодержащие полимеры используются в качестве стабилизаторов мономеров (стирола, изопрена) против самопроизвольной полимеризации. Нерастворимые в бензоле ферроценсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями используются в качестве ингибиторов термической полимеризации стирола при введении их в мономер в количестве до 1%. Растворимые в бензоле фракции полимеров (продуктов поликонденсации ацетилферроцена с мочевиной) ингибируют полимеризацию стирола в течение 1,5 часа, продукт поликонденсации ацетилферроцена с двууглекислым аммонием — в течение 6 час. [287]. Эффективным стабилизатором против самопроизвольной ω -полимеризации хлоропрена является ферроцен, вводимый в мономер в количествах 0,4—0,5 вес. % [1223, 1224].

Е. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Исследование спектров Мёссбауэра производных ферроцена при различных температурах показало, что некоторые из них обладают свойствами жидких кристаллов. Переход в жидкокристаллическое состояние был обнаружен у формилферроцена [1225]. [N-4-(4'-алкил, алкоксибензилокси)-бензилден]-*n*-аминофенилферроценилкарбоксилаты обладают нематическими жидкокристаллическими фазами, но только алкоксипроизводные имеют стабильные мезофазы [1226].

Методом Мёссбауэра изучены системы ферроцен—жидкие кристаллы, обладающие нематическими, холестерическими и смектическими мезофазами [1227—1231].

Соединения ферроцена используют для стабилизации жидкокристаллических смесей на основе метоксифенилазоксисбензола, предотвращая их распад в электрическом поле [1232, 1233].

Для улучшения электрооптических характеристик жидких кристаллов используют смеси ферроцена с донором электронов — цианосоединениями. Для этих целей чаще всего используют 1,1'-дибутилферроцен. Добавки соединений ферроцена увеличивают динамическое рассеяние и срок службы жидких кристаллов, понижают пороговое напряжение. Например, смесь, состоящая из (4-бутилфенил)-4-метилбензоата, (4-бутоксифенил)-4-бутилзоксисбензоата, (4-бутоксифенил)-4-гексилоксибензоата и (4-бутоксифенил)-4-октилоксибензоата в присутствии бутилферроцена и (2,4,7-тринитро-9-флуоренилден)малонитрила, имеет степень динамического рассеяния 98%, пороговый вольтаж 9 в, время жизни 17 000 час. [1234—1236].

Электрохромный материал на основе перхлората 1,1'-диметил-4,4'-дипиридилля в присутствии дибутилферроцена имеет стабильное и контрастируемое воспроизведение свойств и обладает повышенным сроком службы (композиция обратимо окрашивается и обесцвечивается в течение не менее 10^6 циклов работы в замкнутом пространстве в отсутствие кислорода) [1237].

Ж. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВ

Производные металлоценов, в том числе ферроцен, с радиоактивным центральным атомом предложено использовать в ядерной медицине, спинциляционной технике и для маркировки нефтепродуктов [658].

Обсуждена возможность использования распада ферроцена в пропорциональных счетчиках для детектирования солнечных нейтрино [1238].

Предложено использовать ферроцен в качестве рабочей среды фотодиссоциационных лазеров. При облучении УФ-импульсами с частотой 20 псек, генерируемыми KrF или ArF-лазерами, ферроцен переходит в возбужденное состояние и продукты его распада могут излучать импульсы в видимом световом диапазоне (300—619 нм) [1239].

Изучена возможность использования ферроцена и некоторых его производных для изготовления высокоэффективных фотоионизационных газоразрядных счетчиков (ионизационных камер) в области длин волн 1050—2000 Å [1240, 1241].

Исследованы электреты из полистирола, содержащие добавки ферроцена, введение которого облегчает молекулярную подвижность «замороженных диполей» и приводит к появлению второго максимума термостимулированного тока при температурах 150—170 °C [1242].

Описано использование ферроцена для создания устойчивых к коррозии подложек к стали [1243]. Показано, что соединения ферроцена являются эффективными ингибиторами в кислотах, не являющихся окислителями, и в серной кислоте. В последнем случае защитное действие обусловлено адсорбцией соединений ферроцена на поверхности стали. В азотной кислоте соединения ферроцена не влияют на коррозию стали [1244].

При осаждении пленок алюминия из паровой фазы при термораспаде триизобутиلالюминия наблюдается травление растущей пленки продуктами термораспада. Добавление ферроцена в паровую фазу при 400 °C приводит к значительному улучшению поверхности; травление при этом не наблюдается [1245].

Кристаллическая решетка ферроцена была использована в качестве матрицы для изучения методом ЭПР и магнитной восприимчивости электронной структуры и кристаллического поля кобальтоцена [1246].

ЛИТЕРАТУРА

1. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970. 352 с.
2. Pittman C. U., Jr. — J. Paint Technol., 1967, vol. 39, p. 585.
3. Neuse E. W. — Adv. Macromol. Chem., 1968, vol. 1, p. 1.
4. Harwood J. H. — Industr. Chem., 1960, vol. 26, N 422, p. 176.
5. Beduneau H. — Rev. prod. chim., 1964, vol. 67, N 1327, p. 571.
6. Pittman C. U., Jr. — J. Paint Technol., 1967, vol. 43, p. 29.
7. Marr G., Rockett B. W. — Educ. Chem., 1972, vol. 9, p. 134.
8. Песчанов А. Н., Кочеткова И. С. — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1513.
9. Johnson J. C. Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge, N. Y.; L.: Royce Data Corp., 1973. 222 p.
10. Chem. Week, 1955, vol. 76, N 4, p. 54.
11. Chem. Eng. News, 1963, vol. 41, N 32, p. 47.
12. Eur. Chem. News, 1973, vol. 24, N 614, p. 42.
13. Yanagisawa T., Endo T., Iwasaki T. — Petrol. and Petrochem. Int., 1970, vol. 14, N 13, p. 98.
14. Лернер М. О. Регулирование процесса горения в двигателях с искровым зажиганием. М.: Наука, 1972. 151 с.
15. Pat. 2804468 (USA), 1957; С. А., 1958, vol. 52, 2086.
16. Pat. 763047 (Gr. Brit.), 1956; Abridgments of Specifications, 1958, vol. IVb, p. 113.
17. Pat. 935467 (BRD), 1955; С. А., 1958, vol. 52, 19109.
18. Pat. 1101835 (BRD), 1961; С. А., 1962, vol. 56, 7598.
19. А. с. 104937 (СССР), 1957; Оpubл. в Б. И., 1956, № 12.
20. Pat. 961916 (BRD), 1956; С. А., 1960, vol. 54, 15921.
21. Pat. 1145434 (BRD), 1963; С. А., 1963, vol. 58, 13689.
22. Pat. 3294685 (USA), 1966; Official Gazette, 1966, vol. 833, N 4.
23. Pat. 3328440 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 839, N 4.
24. Pat. 3341311 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 842, N 2.
25. Pat. 1078519 (France), 1954; Chem. Zbl., 1956, Bd. 127, N 21, S. 5999.
26. Pat. 1094786 (France), 1955; Chem. Zbl., 1957, Bd. 128, N 4, S. 107849.
27. Pat. 1140411 (France); Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, S. 17808.
28. Pat. 3130017 (USA); РЖХим, 1965, 17П206П.
29. Arimoto F. S., Corzilius M. W., Lamb J. A., Melby A. O. — Amer. Chem. Soc. Divis. of Petr. Chem. Gen. Pap., 1955, N 33, p. 267; С. А., 1956, vol. 50, 13417.
30. Gurský J., Veselý V., Patzelt E. — Ropa a uhlie, 1972, sv. 14, s. 550.
31. Аронов Д. И., Голов В. И., Лернер М. О. — Химия и технология топлив и масел, 1960, № 7, с. 43—46.
32. Downs D., Griffiths S. T., Wheeler R. W. — J. Inst. Petrol., 1963, vol. 49, N 469, p. 8.
33. Марданов М. А., Велиев К. Г. — В кн.: Нефтепереработка и химическая промышленность. Баку: Азерб. ИНТИ, 1962, вып. 4, с. 49; РЖХим, 1963, 17П193.

33. Gurský J., Veselý V. — Freiberg. Forschungsh. A, 1964, N 340, S. 303.
34. Gurský J., Veselý V. — Ropa a uhlie, 1965, sv. 7, s. 53.
35. Gurský J., Veselý V. — Scu. Azione, 1967, N 10, s. 5; C. A., 1968, vol. 68, 51622.
36. Uhlmann W., Gelius R., Christakudis D. — Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden, 1968, Bd. 17, N 1, S. 15; C. A., 1969, vol. 70, 116837.
37. Ellissen W. W. — Oel-Z. Mineralöwirt., 1971, Bd. 9, S. 260.
38. Pat. 4104036 (USA); C. A., 1979, vol. 90, 74214.
39. Pat. 4139349 (USA); C. A., 1979, vol. 90, 189592.
40. Pat. 3353938 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 61470.
41. Pat. 2694721 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 15955.
42. Pat. 2709175 (USA), 1955; цит. по [8a, p. 100].
43. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
44. Pat. 2810737 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
45. Pat. 2831879 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 16367.
46. Pat. 1396273 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
47. Асатиани Л. П. Химия непредельных кремний(германий)органических производных ферроцена и цимантрена: Дис. . . д-ра хим. наук / ТГУ. Хим. фак. Тбилиси, 1981. Машинопись.
48. Pat. 763550 (Gr. Brit.), 1956; Abridgments of Specification, 1958, IV(b), p. 139.
49. Pat. 1203265 (BRD), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17641.
50. Pat. 3064026 (USA), 1962; цит. по [8a, p. 161].
51. Pat. 3098864 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 14П134П.
52. Pat. 3285946 (USA), 1966; цит. по [8a, p. 175].
53. Pat. 3100216 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 9Н84П.
54. Pat. 1207755 (France), 1959; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1959, N 3936, p. 8455.
55. Veselý V., Toma S., Gurský J., Patzelt E. — Ropa a uhlie, 1973, sv. 15, s. 194.
56. Махсумов А. Г., Аскаров И. Р. — В кн.: Доклады 3-й респ. науч.-техн. конф. по нефте-химии. АН КазССР. Гурьев, 1974, т. 1, с. 32; РЖХим, 1975, 2Ж382.
57. Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю., Мамадалиев М. Г. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 831.
58. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Abridgments of Specifications, на русском языке, С2, XI-12, с. 8.
59. Pat. 3420863 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 70, 68527.
60. Pat. 3553241 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 45, 49340.
61. Pat. 3035075 (USA), 1955; цит. по [8a, p. 179].
62. Pat. 2233331 (France), 1975; РЖХим, 1976, 7Н171П.
63. Callear A. B., Norrish R. G. W. — Nature, 1959, vol. 184, N 4701, p. 1794.
64. Callear A. B., Norrish R. G. W. — Proc. Roy. Soc., 1960, vol. A259, N 1298, p. 304.
65. Янтовский С. А. — В кн.: Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газообразных реакций. Алма-Ата, 1971, с. 118; РЖХим, 1972, 12П181.
66. Chem. Week, 1972, vol. 110, N 20, p. 31.
67. Chittawadgi B. S., Voinov A. N. — Indian J. Technol., 1965, vol. 3, N 7, p. 209.
68. Pat. 1171648 (Gr. Brit.); Abridgments of Specifications, 1969, vol. C4-5, p. 275.
69. Pat. 599464 (Swiss.); C. A., 1978, vol. 89, 132252.
70. Ricci L. J. — Chem. Eng., 1977, vol. 84, N 24, p. 52, 54.
71. Pat. 2763613 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 700.
72. Pat. 1003899 (BRD), 1957; C. A., 1960, vol. 54, 7131.
73. Pat. 3217019 (USA), 1965; цит. по [8a, p. 192].
74. Pat. 3265621 (USA), 1966; Official Gazette, 1966, vol. 829, N 2, p. 740.
75. Pat. 1530056 (France), 1968; C. A., 1969, vol. 71, 41057.
76. Pat. 737124 (Gr. Brit.), 1955; Abridgments of Specifications, 1957, IV(b), p. 424.
77. Pat. 1052743 (BRD), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 13832.
78. Pat. 2763617 (USA), 1956; цит. по [8a, p. 178].
79. Основы горения углеводородных топлив. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 634 с.
80. Chem. Eng., 1955, vol. 62, N 4, p. 144.
81. Paint Technol. 1956, vol. 20, p. 119.
82. Scholze S. — Freiberg. Forschungsh. A, 1972, Bd. 507, S. 25.
83. Марданов М. А., Велиев К. Г., Султанов С. А. — Азерб. хим. журн., 1979, № 4, с. 36.
84. Klarman A. F., Horling J. E. — In: Int. Conf. Environ. Sensing Assess. Las Vegas, Nev., 1975. N. Y., 1976, vol. 2, p. 6; C. A., 1977, vol. 86, 77842.
85. Salooja K. C. — J. Inst. Fuel, 1972, vol. 45, N 371, p. 37.
86. Несмеянов А. Н., Марданов М. А., Велиев К. Г. и др. — Химия и технология топлив и масел, 1975, № 3, с. 40.
87. Мокшеев Г. Е. — В кн.: Нефть и газ. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1976, с. 208; РЖХим, 1976, 18П248.
88. Pat. 835870 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 24766.
89. Pat. 1164856 (Gr. Brit.), 1969; РЖХим, 1970, 12П343П.
90. Pat. 1126053 (BRD), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 16973.
91. Pat. 3883320 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 4П212П.

92. *Stumpf S. A., Blazowski W. S.* — In: Int. Conf. Environ. Sensing and Assess., Las Vegas, Nev., 1975. N. Y., 1976, vol. 2, p. 27; РЖХим, 1977, 13И566.
93. *Lawrence R. W., Knight W. P.* — Amer. Rocket Soc. J., 1959, vol. 29, p. 29; С. А., 1959, vol. 53, 14520.
94. Pat. 2867516 (USA), 1959; С. А., 1959, vol. 53, 8592.
95. *Лернер М. О., Хесина А. Я., Гончаров В. В.* и др. — В кн.: Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств: Всесоюз. науч. конф., Харьков, 1977. ч. 2, с. 78; РЖХим, 1978, 7И599.
96. Pat. 54-13510 (Jap.); РЖхим, 1979, 24П227П.
97. Pat. 54-25904 (Jap.); РЖХим, 1980, 2П224П.
98. Pat. 3927992 (USA); РЖХим, 1976, 17П128П.
99. *Chittawadgi B. S., Voinov A. N.* — Indian J. Technol., 1968, vol. 6, N 3, p. 83.
100. Pat. 4175924 (USA); РЖхим, 1980, 15П33П.
101. Pat. 4098584 (USA); РЖХим, 1979, 7П31П.
102. *Frazee J. D., Anderson R. C.* — Fuel, 1959, vol. 38, p. 329.
103. Pat. 3567384 (USA), 1971; С. А., 1971, vol. 74, 113885.
104. Pat. 7374541 (Jap.), 1972; С. А., 1974, vol. 80, 60579.
105. Pat. 7388021 (Jap.), 1973; С. А., 1975, vol. 82, 112902.
106. Pat. 7488021 (Jap.), 1973; С. А., 1974, vol. 81, 157485.
107. А. с. 462859 (СССР) / Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Львов В. Н. Заявл. 20.03.73; Оpubл. в Б. И., 1975, № 9.
108. А. с. 649737 (СССР) / Львов В. Н., Рутман П. А., Сафронов В. Г. и др. Заявл. 19.10.76; Оpubл. в Б. И., 1979, № 8.
109. Pat. 4206154 (USA); РЖХим, 1980, 22Т95П.
110. Pat. 4169082 (USA); РЖХим, 1980, 6Т450П.
111. Pat. 73-43076 (Jap.); С. А., 1973, vol. 79, 67311.
112. Pat. 4076657 (USA); РЖхим, 1978, 22Т164П.
113. Pat. 1562037 (Gr. Brit.); РЖХим, 1980, 15Т316П.
114. *Мария Х.* — MOL, 1980, vol. 18, N 4, p. 39; РЖХим, 1980, 19Т388.
115. *Lawson D. F.* — J. Appl. Polym. Sci., 1976, vol. 20, p. 2183.
116. Plast. Technol., 1974, vol. 20, N 8, p. 42; РЖХим, 1975, 1Т161.
117. Pat. 2307387 (BRD), 1972; С. А., 1974, vol. 80, p. 37817.
118. Pat. 3926881 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 16Т126П.
119. Pat. 74-11952 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 11474.
120. Pat. 74-112950 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 99316.
121. Pat. 74-113845 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 112769.
122. Pat. 3983086 (USA); РЖХим, 1977, 15Т112П.
123. Pat. 4049618 (USA); РЖХим, 1978, 8Т118П.
124. *Kracklauer J. J., Sparkes C. J.* — Plast. Eng., 1974, vol. 30, N 6, p. 57.
125. *Lecomte L., Bert M., Michel A., Gityot A.* — J. Macromol. Sci. A, 1977, vol. 11, N 8, p. 1467.
126. *Deets G. L., Lee Y. C.* — J. Fire and Flammabil., 1979, vol. 10, N 2, p. 41.
127. Pat. 2807524 (USA), 1975; С. А., 1958, vol. 52, 2432.
128. *Srivastava R. D., Srivastava R. G., Karla S. L., Nandy A. N.* — Labdev. J. Sci. and Technol. A, 1970, vol. 8, N 4, p. 186; РЖХим, 1971, 13П265.
129. *Танака И.* — Кагаку кодзэ, 1978, т. 22, № 8, с. 61. На яп. яз.
130. *Асин М. В.* — В кн.: Ракетные топлива. М.: Мир, 1975, с. 5.
131. *Pittman C. U., Jr.* — AIAA Journal, 1969, vol. 7, N 2, p. 328.
132. *Morimoto K., Yokoyama A., Sumi K.* et al. — J. Ind. Explos. Soc. Jap., 1973, vol. 34, N 6, p. 329.
133. *Handley J. C., Strahle W. C.* — AIAA Pap., 1974, N 122, p. 7; РЖХим, 1974, 16Б1023.
134. Авиационные и ракетные двигатели. Т. 1. Процессы горения топлив в РДТТ. Науч. ред. А. З. Чулков. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1974, с. 69.
135. *Cohen N. S., Fleming R. W., Derr R. L.* — AIAA Journal, 1974, vol. 12, N 2, p. 212.
136. Pat. 3386869 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 2П252П.
137. Pat. 1279961 (Gr. Brit.), 1972; С. А., 1972, vol. 77, 141976.
138. Pat. 1300381 (Gr. Brit.), 1972; С. А., 1973, vol. 78, 113543.
139. Pat. 977908 (BRD), 1972; РЖХим, 1973, 24П206П.
140. Pat. 977939 (BRD), 1973; РЖХим, 1974, 10П186П.
141. Pat. 977979 (BRD), 1974; РЖХим, 1975, 12П239П.
142. Pat. 1646311 (BDR); РЖХим, 1974, 10П189П.
143. А. с. 210160 (СССР) / Несмеянов А. П., Полицын Н. П., Кочеткова Н. С. Заявл. 29.9.66; Оpubл. в Б. И., 1968, № 6.
144. Pat. 3399088 (USA), 1968.
145. Pat. 3666575 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 5П209П.
146. Pat. 3715246 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 3П200П.
147. Pat. 3761330 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 19П220П.
148. Pat. 3841965 (USA), 1974; РЖХим, 1976, 4П209П.
149. Pat. 3830672 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 13П216П.
150. Pat. 3336751 (USA), 1967; С. А., 1967, vol. 67, 101571.
151. Pat. 3849461 (1974); РЖХим, 1975, 17Н155П.

152. Pat. 3864178 (1975); РЖХим, 1976, 7П243П.
153. А. с. 493479 (СССР) / Паушкин Я. М., Каленников Е. А., Егоров Н. К. и др. Заявл. 4.05.73; Опубл. в Б. И. 1975, № 44.
154. Pat. 3974004 (USA); РЖХим, 1977, 10Н354П.
155. Pat. 4023994 (USA); РЖХим, 1978, 2П216П.
156. Pat. 3564034 (USA); С. А., 1971, vol. 74, 143979.
157. Pat. 3577449 (USA); С. А., 1971, vol. 75, 36354.
158. Pat. 4108696 (USA); С. А., 1979, vol. 90, 74071.
159. Pat. 3989731 (USA); С. А., 1977, vol. 86, 90032.
160. Pat. 3762969 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 16П223П.
161. Pat. 3874957 (USA), 1973; РЖХим, 1976, 5П237П.
162. Pat. 3745177 (USA), 1973; С. А., 1973, vol. 79, 94199.
163. Pat. 3951703 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 5П250П.
164. А. с. 436825 (СССР) / Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю., Заявл. 27.09.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 27.
165. Pat. 3447981 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 12П370П.
166. Pat. 3781179 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 23П338П.
167. Pat. 3770786 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 21П277П.
168. Pat. 3968127 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 9П245П.
169. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7П242П.
170. Pat. 3957840 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 1П272П.
171. Pat. 3558680 (USA), 1971; РЖХим, 1971, 19П278П.
172. Pat. 3607471 (USA); РЖХим, 1972, 16П223П.
173. Pat. 3789609 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 147449.
174. Pat. 3962297 (USA); РЖХим, 1977, 3П282П.
175. Pat. 4026912 (USA); С. А., 1977, vol. 87, 87247.
176. Pat. 3755311 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 5442.
177. Pat. 3765965 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 61709.
178. Pat. 3925410 (USA); С. А., 1976, vol. 84, 59752.
179. Pat. 3860463 (USA); С. А., 1975, vol. 82, 158369.
180. *Галоник П. Н., Гуслев В. Г., Леснирович А. И., Свиридов В. В.* — В кн.: Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. Новосибирск, 1977, ч. 1, с. 30; РЖХим, 1977, 20Б1255.
181. Pat. 3770787 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 49970.
182. Pat. 3341495 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 842, N 2, p. 694.
183. Pat. 3886007 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 8П239П.
184. Pat. 3898254 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7С349П.
185. Pat. 3322804 (USA), 1967; Organometal. Compds, 1967, vol. 11, N 4, p. 1233.
186. Pat. 3598850 (USA), 1974; цит. по [8а, p. 203].
187. Pat. 3843426 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 14П230П.
188. Pat. 3739004 (USA), 1973; С. А., 1973, vol. 79, 66583.
189. Pat. 3751441 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 10Н96П.
190. Pat. 3813306 (USA), 1974; С. А., 1974, vol. 81, 155357.
191. Pat. 3813307 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 8П227П.
192. Pat. 3886190 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 9С349П.
193. Pat. 3718633 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 2П183П.
194. Pat. 3753812 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 12С225П.
195. Pat. 3816380 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 9С282П.
196. Pat. 3813304 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 8П233П.
197. Pat. 3857870 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 19П191П.
198. Pat. 3867213 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 1П210П.
199. Pat. 3881969 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7П245П.
200. Pat. 3847882 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 15П219П.
201. Pat. 3847958 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 18П224П.
202. Pat. 3843700 (USA); С. А., 1975, vol. 83, 132557.
203. Pat. 3886191 (USA); РЖХим, 1976, 9С350П.
204. Pat. 4168362 (USA); С. А., 1980, vol. 92, 8526.
205. *Бобелев В. К., Ген М. Я., Мальцев В. М. и др.* — Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, № 3, с. 366.
206. *Болдырева А. В., Митрофанова Р. П., Болдырев В. В., Тухтаев Р. К.* — Там же, 1976, т. 12, № 4, с. 506.
207. *Блинов В. И., Ларин В. Г., Егоров Н. К., Севрюков И. Т.* — В кн.: Химия физических процессов горения и взрыва: Детонация. Материалы 6-го Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 1980. Черногловка, 1980, с. 28; РЖХим, 1981, 2Б1153.
208. *Гуслев В. Г., Коваленко К. К., Леснирович А. И., Свиридов В. В.* — Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, № 3, с. 441.
209. *Коробейников О. Н., Коваленко К. К., Леснирович А. И.* — Там же, 1977, т. 13, № 4, с. 550.
210. *Hall A. R., I'Anson A. C.* — AIAA Pap., 1975, N 235, p. 6; РЖХим, 1975, 16П232.
211. Pat. 3038299 (USA); С. А., 1962, vol. 57, 10094.

212. Pat. 977942 (BDR); РЖХим, 1974, 19П216П.
213. Pat. 1282271 (Gr. Brit.); С. А., 1973, vol. 78, 6089.
214. Pat. 3038300 (USA); С. А., 1962, vol. 57, 10094.
215. Pat. 1646310 (BDR); РЖХим, 1975, 5П228П.
216. Pat. 3498857 (USA); С. А., 1970, vol. 72, 113395.
217. Pat. 3770526 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 61698.
218. Pat. 3773575 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 61699.
219. Асаи Х. — Сэкию то сэкию кагаку, 1975, т. 19, № 11, с. 88. На яп. яз.; РЖХим, 1976, 10Т44.
220. Pat. 3673015 (USA); С. А., 1972, vol. 77, 128636.
221. Pat. 2634609 (BRD); РЖХим, 1980, 20Н250П.
222. А. с. 210725 (СССР) / Сидоров А. И., Кравченко И. П., Антонов В. М., Сухорецкий В. М. Заявл. 06.10.66; Оpubл. в Б. И., 1968, № 6.
223. Pat. 73-94762 (Jap); С. А., 1974, vol. 80, 109278.
224. Pat. 621125 (Belg.); С. А., 1963, vol. 59, 1808.
225. Pat. 1282936 (BRD); РЖХим, 1970, 15С780П.
226. Pat. 1282937 (BRD); РЖХим, 1970, 17С648П.
227. А. с. 652944 (СССР) / Петрова Л. Д., Конденко Е. Е., Азатян В. В. и др. Заявл. 14.11.77; Оpubл. в Б. И., 1979, № 11.
228. Баратов А. Н., Габриэлян С. Г., Петрова Л. Д., Конденко Е. Е. — Горючесть веществ и химические средства пожаротушения, 1979, № 6, с. 135.
229. Pat. 53-51249 (Jap.); РЖХим, 1979, 11С388П.
230. Pat. 4017457 (USA); С. А., 1977, vol. 86, 172562.
231. Pat. 74-119934 (Jap.); С. А., 1975, vol. 83, 11472.
232. Pat. 3985828 (USA); РЖХим, 1977, 11Т87П.
233. Pat. 2506659 (BRD); С. А., 1976, vol. 84, 18521.
234. Pat. 4035447 (USA); РЖХим, 1978, 4Т110.
235. Pat. 74-119942 (Jap.); С. А., 1975, vol. 83, 29109.
236. Pat. 3998783 (USA); РЖХим, 1977, 19Т99П.
237. Pat. 1247658 (BRD); РЖХим, 1969, 3С297П.
238. Pat. 53-109565 (Jap.); РЖХим, 1979, 19Т325П.
239. Pat. 3678088 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 11Н103П.
240. Pat. 1282938 (BRD), 1968; Auszüge aus den Auslegungsschriften, 1968, N 46, 4662.
241. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Кремне-элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966. 460 с.
242. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В. В. Коршака. М.: Наука, 1966. 212 с.
243. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Соколинская Т. А. — Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2136.
244. Asahara T., Ichikawa Y. — Yuki Gosei Kagaku Kyokai Sci., 1968, vol. 26, p. 1018; С. А., 1969, vol. 70, 68743.
245. Neuse E. W. — Encyclopedie of Polym. Sci. Technology, 1968, N 8, p. 667; С. А., 1969, vol. 70, 68750.
246. Neuse E. W., Rosenberg H. — J. Macromol. Sci. C, 1970, vol. 4, p. 1.
247. Babe S. G., Abajo de J. — Rev. plást. mod., 1971, vol. 22, N 182, p. 1181.
248. Pittman C. U., Jr., Grube P., Hanes R. M. — J. Paint Technol., 1974, vol. 46, N 597, p. 35.
249. Almond L. — Organometal. Compds., 1975, vol. 27, p. 156.
250. Korō dзайрō, Eng. Mater., 1975, vol. 23, N 6, p. 64; РЖХим, 1976, 1С354.
251. Mod. Plast. Int., 1976, vol. 6, N 1, p. 64.
252. Танака Н. — Караку коздō, Chem. Fact., 1976, vol. 20, N 7, p. 61.
253. Korshak V. V., Sosin S. L. — In: Organometal. Polym. Symp., New Orleans, La, 1977. N. Y. etc, 1978, p. 25; РЖХим, 1979, 22С221.
254. Pat. 3238185 (USA), 1966; цит. по [8а, p. 210].
255. Pat. 3350369 (USA), 1967; цит. по [8а, p. 208].
256. Коршак В. В., Сосин С. Л., Алексеева В. П. — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 2, с. 360.
257. Mark H. F. — Chimia, 1964, vol. 18, N 8, p. 270.
258. Сосин С. Л., Жигач А. Ф., Антипова Б. А. и др. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1972, т. 14, № 1, с. 42.
259. Толстых Л. И. Исследование сополимеризации ферроценилацетилен с изопреном: Дис. . . канд. хим. наук. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1974. Машинопись.
260. А. с. 248213 (СССР) / Самойлов С. М., Зимакова Е. А., Монастырский В. Н. Заявл. 23.10.67; Оpubл. в Б. И., 1973, № 31.
261. Богомазова Н. В., Лещенко С. С., Соболева Н. С., Карпов В. Л. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1978, т. 20, № 5, с. 340.
262. George M. N., Hayes G. F. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 2, p. 475.
263. А. с. 384837 (СССР) / Зимакова Е. А., Чернышев Е. А., Лизина В. Н. и др. Заявл. 28.06.71; Оpubл. в Б. И., 1973, № 25.
264. Самойлов С. М., Монастырский В. Н., Жигач А. Ф. — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18, № 4, с. 731.

265. *George M. N., Hayes G. F.* — *Makromol. Chem.*, 1976, vol. 177, N 2, p. 399.
266. *Gal A., Cais M., Kohn D. N.* — *J. Polym. Chem. Ed.*, 1978, vol. 16, N 1, p. 71.
267. *Сайкина З. Ф., Сосин С. Л., Копылов В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1976, т. 18, № 11, с. 843.
268. *Сайкина З. Ф., Копылов В. В.* — Сб. тр. Моск. инж.-строит. ин-та, 1977, № 108, с. 128.
269. *Simionescu C., Lixandru T., Tătaru L.* — *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 113, N 1, p. 23.
270. *Brown S. P.* — *STAR*, 1972, vol. 10, N 3, ref. 72-12077.
271. *Pittman C. U., Jr., Lai J. C., Vanderpool D. P. et al.* — *Macromolecules*, 1970, vol. 3, N 6, p. 746.
272. *Brown S.* — *STAR*, 1975, vol. 13, N 19, ref. 30001.
273. *Brown S.* — *Ibid.*, N 9, ref. 17519.
274. *Pat. 52-91094 (Jap.)*; РЖХим, 1978, 9С392П.
275. *Pat. 110890 (DDR)*; РЖХим, 1976, 9Н126П.
276. *Pat. 3560429 (USA)*; С. А., 1971, vol. 74, 100490.
277. *Bilow N., Rosenberg H.* — *J. Polym. Sci. A-1*, 1969, vol. 7, N 9, p. 2689.
278. *Pat. 3640959 (USA)*; РЖХим, 1973, 1С369П.
279. *Rosenberg H., Bilow N.* — *Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap.*, 1971, vol. 31, N 2, p. 317; С. А., 1973, vol. 79, 79674.
280. *Ерофеев В. В., Мойсейчук К. Л.* — *Пласт. массы*, 1977, № 12, с. 18.
281. *Pat. 1214546 (France)*; *Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle*, 1959, N 3945, 10928.
282. *Faweett N. C., Anderson D. R., Cassidy P. E.* — *US Atom Energy Comm.*, 1967, SC-DC-67-2060; *Nucl. Sci. Abstr.*, 1968, vol. 22, p. 6218, С. А., 1968, vol. 69, 20109.
283. *Pat. 3232890 (USA)*, 1966; РЖХим, 1967, 13С303П.
284. *Pat. 3371128 (USA)*, 1968; РЖХим, 1969, 14С320П.
285. *Старкова А. Н., Шапиро Е. И., Кириленко Ю. К. и др.* — *Журн. прикл. химии*, 1972, т. 45, с. 447.
286. *Слатина С. Д., Кириленко Ю. К., Вольф Л. А. и др.* — Там же, с. 446.
287. Методы получения мономеров, промежуточных продуктов и полимеров из нефтехимического сырья / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина М., 1970. 240 с.
288. А. с. 348650 (СССР) / Бочков Г. И., Борцова И. И., Вольф Л. А. и др. Заявл. 11.09.69; Оpubл. в Б. И., 1972, № 25.
289. *Полищук Б. О., Полищук Л. Б., Вольф Л. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1974, т. 17, с. 1743.
290. А. с. 339601 (СССР) / Вольф Л. А., Полищук Б. О., Котецкий В. В. и др. Заявл. 27.07.70; Оpubл. в Б. И., 1972, № 17.
291. *Pat. 51-11680 (Jap.)*, 1976; РЖХим, 1977, 7С348П.
292. *Pat. 51-12680 (Jap.)*, 1976; РЖХим, 1977, 7С347П.
293. *Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Гусев С. С. и др.* — В кн.: II Междунар. симпози. по хим. волокнам «Технология хим. волокон». Секция 2, Калинин, 1977. Препринт. Мытищи (Моск. обл.). 1977, с. 21; РЖХим, 1977, 23Т480.
294. *Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1979, т. 20, № 9, с. 713.
295. *Воронина М. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. и др.* — Там же, 1969, т. 11, № 12, с. 882.
296. *Несмеянов А. П., Рубинштейн А. М., Слонимский Г. Л. и др.* — *ДАН СССР*, 1961, т. 138, № 1, с. 125.
297. *Каримов Ю. С., Щеголев Н. Ф.* — Там же, 1962, т. 146, № 6, с. 1370.
298. *Сосин С. Л., Коршак В. В., Алексеева В. П.* — Там же, 1963, т. 149, с. 327.
299. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Паталах Н. И. и др.* — Там же, с. 856.
300. *Берлин А. А., Лигоцкий Б. И., Парини В. П.* — Высокомолекуляр. соединения, 1963, т. 5, с. 330.
301. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А. и др.* — В кн.: Нефтехимия, переработка нефти и газа / Тр. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина М., 1963, вып. 44, с. 13.
302. *Raushkin Ya. M., Polak L. S., Vishnyakova T. P. et al.* — *J. Polim. Sci. C*, 1964, p. 1481.
303. *Паушкин Я. М., Полак Л. С., Вишнякова Т. П. и др.* — Высокомолекуляр. соединения, 1964, т. 6, с. 545.
304. *Вишнякова Т. П., Голубева Н. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1966, т. 8, с. 181.
305. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф., Низова С. А.* — В кн.: Органические полимерные полупроводники / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина М., 1969, № 3, с. 68.
306. *Sanoto K.* — *Сейсан то гидзюцу, Prod. and Techn.*, 1973, vol. 25, N 9, p. 14; РЖХим, 1974, 13В51.
307. *Pat. 55767 (RSR)*, 1973; РЖХим, 1975, 11С311.
308. *Pat. 63714 (RSR)*; РЖХим, 1979, 10С235П.
309. *Simionescu C., Lixandru T., Mazilu I. et al.* — *Chem. zvest.*, 1974, sv. 28, N 6, s. 810.

310. Pittman C. U., Jr., Sasaki Y., Grube P. L. — J. Macromol. Sci. A, 1974, vol. 8, N 5, p. 923.
311. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М. — Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, № 4, с. 713.
312. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Шабашова Р. П. — Там же, 1967, т. 9, № 1, с. 144.
313. Pat. 77-91093 (Яп.); С. А., 1977, vol. 87, 185493.
314. Pat. 52-91095 (Яп.); РЖХим, 1978, 12С241П.
315. Pat. 52-14268 (Яп.); РЖХим, 1978, 8С389П.
316. Asahara T., Seno M., Mitsuhashi K., Ichikawa Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, N 1, p. 207.
317. Carraher C. E. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, vol. 19, N 1, p. 523.
318. Izumi H. — Мацусита данко гихо. Matsushita Elec. Works Techn. Rept., 1974, № 9, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
319. Соколинская Т. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. — Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9, с. 237.
320. Carraher Ch. E., Jr., Christensen M. J. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, vol. 17, p. 530.
321. Pat. 74119940 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 29552.
322. Pat. 50-33 (Яп.), 1975; РЖХим, 1975, 18Н186П.
323. Cowan D. O., Park J., Pittman Ch. U., Jr. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 5110.
324. Cowan D. O., LeVanda C., Park J., Kaufman F. — Accounts Chem. Res., 1973, vol. 6, p. 1.
325. Pittman C. U., Jr., Yukihiko S., Mukherjee T. K. — STAR, 1975, vol. 13, N 9, ref. 28126.
326. Pittman C. U., Jr., Sasaki Y., Mukherjee T. K. — Chem. Lett., 1975, p. 383.
327. Pittman C. U., Jr., Suryanarayanan B., Sasaki Y. — In: Inorg. Compounds Unusual Properties. Washington, D. C., 1976, p. 46.
328. Pittman C. U., Jr., Grube P. L. — J. Appl. Polym. Sci., 1974, vol. 18, p. 2269.
329. Pittman C. U., Jr., Suryanarayanan B. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
330. Byrd N. R., Sheratte M. B. — STAR, 1975, vol. 13, p. 1095.
331. Senturia S. D. — STAR, 1975, vol. 13, N 11, ref. 19443.
332. Adam M., Cais M. — Isr. J. Chem., 1968, vol. 6, p. 63; РЖХим, 1969, 7Б620.
333. Pat. 3352888 (USA); цит. по [8а, p. 266].
334. А. с. 311924 (СССР) / Махсумов А. Г., Сафаев А., Насридинов Т. Ю. Заявл. 5.8.68; Оpubл. в Б. И., 1971, № 25.
335. Ritsko J. J., Nielsen P., Miller J. S. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 2, p. 687.
336. Bradley A., Hammes J. R. — J. Electrochem. Soc., 1963, vol. 110, N 1, p. 15.
337. Pat. 74-119931 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 52413.
338. Thibodeaux D. P., Baril A. — Text. Res. J., 1972, vol. 42, N 2, p. 106.
339. Pat. 3819583 (USA); РЖХим, 1976, 2С390П.
340. Pat. 76-97797 (Яп.); С. А., 1977, vol. 86, 82865.
341. Schneider R. S. — J. Polym. Sci. C, 1970, N 29, p. 27.
342. Mater. plast. ed elast., 1970, vol. 36, N 5, p. 499; РЖХим, 1970, 24С305.
343. Sonocashira K., Hagihara N. — Kagaku to kogyo, Chem. and Chem. Ind., 1979, vol. 32, N 4, p. 229.
344. Pat. 2441961 (BRD); С. А., 1975, vol. 83, 29201.
345. Pat. 74-119200 (Яп.); С. А., 1975, vol. 82, 172017.
346. Pat. 74-119936 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 12399.
347. Pat. 74-119939 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 29357.
348. Pat. 75-49341 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 132694.
349. Несмеянов А. И., Коршак В. В., Воеводский В. В. и др. — ДАН СССР, 1961, т. 137, № 6, с. 1370.
350. Phadke S. D. — Thin Solid Films, 1978, vol. 48, N 3, p. 319.
351. Pat. 74-119937 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 12400.
352. Pat. 74-128052 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 157240.
353. Pat. 74-128053 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 157612.
354. Pat. 75-49344 (Яп.), 1975; С. А., 1975, vol. 83, 132692.
355. Pat. 75-49345 (Яп.), 1975; С. А., 1975, vol. 83, 132691.
356. Pat. 75-49346 (Яп.), 1975; С. А., 1975, vol. 83, 132690.
357. Pat. 3956420 (USA), 1976; РЖХим, 1976, 24Т88П.
358. Pat. 55-8544 (Яп.), РЖХим, 1981, 10Т86П.
359. Kato H., Maekawa N., Fujita H. — Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., 1964, p. 229; С. А., 1977, vol. 86, 57959.
360. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры: (Редокс-полимеры). Л.: Химия, 1967. 270 с.
361. Оксридметрия / Под ред. Никольского Б. П., Пальчевского В. В. Л.: Химия, 1975. 304 с.
362. Абакумова Р. А., Вишнякова Т. П., Голубева И. А. и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1971, т. 13, с. 2049.
363. Никольский Б. П., Вишнякова Т. П., Губин С. П. и др. — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 1149.

364. Алиев Л. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 306.
365. Fernandez-Refojo M., Cassidy H. G. — J. Polym. Sci., 1959, vol. 40, p. 433.
366. Sansoni B., Sigmund O. — Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 299.
367. Sansoni B., Wiegand W. — Talanta, 1970, vol. 17, p. 973.
368. Pr. nauk. wymiany redoksowej w metalurgii pierviiast. rzadkich PWr., 1975, N 30.
369. Пендин А. А., Лентьевская П. К., Никольский Б. П. — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1, с. 122.
370. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964. 332 с.
371. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф. и др. — Пром-сть синтет. каучука: Науч.-техн. сб. 1966, т. 2, с. 16.
372. А. с. 228938 (СССР) / Бейнпоровичуте З. А., Крячучюнос И. И. Заявл. 1.08.66; Оpubл. в Б. И., 1968, № 32.
373. А. с. 255551 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Коридзе А. А. и др. Заявл. 23.10.67; Оpubл. в Б. И., 1969, № 33.
374. А. с. 341810 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Шершун В. Г., Соколов А. Н. Заявл. 2.08.70; Оpubл. в Б. И., 1972, № 19.
375. Каракозова Е. И., Ратнер Д. М., Паушкин Я. М. и др. — ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 97.
376. Каракозова Е. И. — В кн.: Нефть и газ. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1972, с. 243; РЖХим, 1973, 4С201.
377. Каленников Е. А., Юран В. С., Паушкин Я. М., Переверзев А. Е. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 3, с. 57.
378. Karakozova E. I., Karmilova L. V., Paushkin Ya. M., Enikolopyan N. S. — Croat. chem. acta, 1975, knj. 47, s. 9.
379. Галиева М. Ф., Алиева Р. А., Алиева П. М., Парсегова Н. Е. — В кн.: Материалы научно-технической конференции молодых ученых-химиков АзССР. Баку, 1974, с. 68; РЖХим, 1975, 14А14К.
380. Каленников Е. А., Юран В. С., Соловьева Л. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкаскы, № 1057/76; РЖХим, 1977, 8С164.
381. Ткаченко Т. И., Корецкая Л. С., Денисенко А. И. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 2, с. 29.
382. А. с. 539915 (СССР) / Цветков О. П., Белов П. С., Коренев К. Д. и др. Заявл. 24.11.75; Оpubл. в Б. И., 1976, № 47.
383. Pat. 74-119932 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 29108.
384. Pat. 74-119941 (Jap.). 1974; С. А., 1975, vol. 83, 29553.
385. Каленников Е. А., Огневская Т. Е., Митрохина Т. Н. и др. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 1, с. 58.
386. Каленников Е. А., Дашевская Р. И. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкаскы, № 1064/77; РЖХим, 1977, 9Т376.
387. Pat. 3383314 (USA), 1968; Official Gazette, 1968, vol. 850, N 2, p. 558.
388. Pat. 657880 (Belg.), 1965; С. А., 1966, vol. 64, 15663.
389. Pat. 1588153 (France), 1969; Bulletin Officiel de la Propriete Industrielle, 1970, N 15.
390. Pat. 3655606 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 1С348П.
391. Pat. 74119998 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 99385.
392. Високинскас А. А. — Тр. Лит. НИИ текстил. пром-сти, 1976, т. 4, с. 137; РЖХим, 1977, 2Т786.
393. Високинскас А. А. — Там же, с. 141; РЖХим, 1977, 2Т787.
394. А. с. 317658 (СССР); Оpubл. в Б. И., 1971, № 31.
395. Pat. 1395655 (Gr. Brit.), 1975; Abridgments of Specifications, 1975, N 4496.
396. Кобзова Г. И., Тубанская Г. С. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 4, с. 26; РЖХим, 1970, 20П213.
397. Morris D. R., Rockett B. W. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 179.
398. Chem. Eng. News, 1961, vol. 39, N 38, p. 51.
399. Бейнпоровичуте З. А. — В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полиэтилена. Вильнюс, 1966, с. 125; РЖХим, 1967, 12С394.
400. Kaikariene Z. — In: Polim. Mater. Ikh Issled., Mater. Respub. Nauch.-Tekh. Konf., 12th, 1971, 57; С. А., 1973, vol. 78, 73020.
401. А. с. 732322 (СССР) / Даукшайте Л. А., Кайкарене З. А., Вильчевская В. Д., и др. Заявл. 26.03.73; Оpubл. в Б. И., 1980, № 17.
402. Каленников Е. А., Юран В. С., Дашевская Р. И., Белявская Л. Я. — Химия и хим. технология (Минск), 1979, № 14, с. 90.
403. А. с. 533613 (СССР) / Каленников Е. А., Соколов А. Н., Сосин С. Л., Юран В. С. Заявл. 03.01.74; Оpubл. в Б. И., 1976, № 40.
404. А. с. 528318 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Заявл. 0.6.01.75; Оpubл. в Б. И., 1976, № 34.
405. Каленников Е. А., Соколов А. Н., Юран В. С. — Химия и хим. технология (Минск), 1977, № 12, с. 94.

406. А. с. 531825 (СССР) / Каленников Е. А., Соколов А. Н., Паушкин Я. М. и др. Заявл. 18.05.73; Опубл. в Б. И., 1976, № 38.
407. Балакирева С. Д., Каленников Е. А., Лосев Ю. П. — В кн.: Химия и химическая технология в текстильной и легкой промышленности. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1977, с. 26; РЖХим, 1978, 24Т523.
408. А. с. 533614 (СССР) / Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Туркина Л. В., и др. Заявл. 06.03.74; Опубл. в Б. И., 1976, № 40.
409. Каленников Е. А., Соколов А. Н., Юран В. С., Паушкин Я. М. — ДАН БССР, 1977, т. 21, № 4, с. 329.
410. Соколов А. Н., Вишнякова Т. П., Коридзе А. А. и др. — Там же, 1971, т. 15, № 11, с. 1010.
411. А. с. 248200 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Соколинская Т. А., и др. Заявл. 10.12.69; Опубл. в Б. И., 1969, № 23.
412. Pat. 3437634 (USA); С. А., 1969, vol. 70, 115727.
413. Вишнякова Т. П., Толстых Л. И., Игнатъева Г. М. и др. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 4, с. 853.
414. Pat. 3222373 (USA), 1965; РЖХим, 1967, 14Н225П.
415. Pat. 3461287 (USA), 1969; С. А., 1969, vol. 71, 81541.
416. Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R. — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
417. Pat. 3313835 (USA), 1967; цит. по [8а, p. 143].
418. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [8а, p. 221].
419. Pat. 3410883 (USA), 1968; С. А., 1969, vol. 71, 13149.
420. Pat. 3414597 (USA), 1968; цит. по [8а, p. 140].
421. Pat. 1396271 (France); С. А., 1965, vol. 63, 3077.
422. Pat. 1396274 (France); С. А., 1965, vol. 63, 1820.
423. Pat. 1398255 (France); Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1965, N 19, p. 6091.
424. А. с. 403702 (СССР) / Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Крутько Э. Т. и др. Заявл. 25.08.72; Опубл. в Б. И., 1973, № 43.
425. Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Розмыслова А. А., Паушкин Я. М. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, № 8, с. 593.
426. Sanchez G., Weill G., Knoesel R. — Makromol. Chem., 1978, Bd. 179, N 1, S. 131.
427. Tarr A. M., Wiles D. M. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 2725.
428. Pat. 3287314 (USA), 1966; С. А., 1967, vol. 66, 29600.
429. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [8а, p. 142].
430. Schmit R. G., Hirt R. C. — J. Appl. Polym. Sci., 1963, vol. 7, p. 1567.
431. Newland G. C., Lappin G. R. — Def. Publ. US Pat. Off. 666502; С. А., 1969, vol. 71, 31044.
432. Pat. 74-119880 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 141133.
433. Даушкяйте Л. А., Кайкарепе З. А., Кочеткова И. С. и др. — В кн.: Полимерные материалы и их исследование: Материалы 13-й респ. науч.-техн. конф. Вильнюс, 1973, вып. 13, с. 79; РЖХим, 1973, 23С305.
434. А. с. 530893 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Устименко Т. Н. Заявл. 11.11.74; Опубл. в Б. И., 1976, № 37.
435. Pat. 74-119879 (Яп.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 11466.
436. Gal A., Cais M., Kohn D. H. — J. Appl. Polym. Sci., 1978, vol. 22, N 12, 3449.
437. Соколов А. Н., Гольман Л. П., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 244.
438. Соколов А. Н., Исаева Л. А. — В кн.: Синтетические и природные полимерные материалы. Минск, 1974, с. 129; РЖХим, 1975, 8Т68.
439. Pittman C. U., Jr., Hanes R. M. — J. Paint. Technol., 1973, vol. 45, N 582, p. 78.
440. Pat. 3426053 (USA), 1966; цит. по [8а, p. 119].
441. Pat. 3432533 (USA), 1969, РЖХим, 1970, 12Н229П.
442. Krotoszynski B. K. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 2220.
443. Pat. 3975289 (USA); Official Gazette, 1976, vol. 949, N 3, p. 1415.
444. Pat. 4025541 (USA); Official Gazette, 1977, vol. 958, N 4, p. 1687.
445. Fanner D. B., Miller I. S., Rice M. J., Ritsko J. J. — Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1980, vol. 21, p. 5835; РЖХим, 1981, 4В622.
446. Thompson L. F. — J. Electrochem. Soc., 1975, vol. 122, N 1, p. 108.
447. Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Туркина Л. В. и др. — ДАН БССР, 1976, т. 20, № 8, с. 717.
448. Helbert J. N., Caplan P. J., Poindexter E. H. — J. Appl. Polym. Sci., 1977, vol. 21, N 3, p. 797.
449. Neuse E. W., Koda K., Carter E. — Makromol. Chem., 1965, Bd. 84, S. 213.
450. Гулимов В. И. — В кн.: Проблемы поиска, разведки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: Тр. 3-й Моск. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов. М., 1978, с. 78. Рукопись деп. в ВНИИГАЗиром 3.08.79, № 111/28М; РЖХим, 1980, 1С303.
451. Слатина С. Д., Калинина Т. Н., Вольф Л. А. и др. — Сб. науч. тр. Ленингр. ин-та текстил. и легк. пром-сти, 1973, т. 14, ч. 1, с. 103; РЖХим, 1974, 3С974.
452. Слатина С. Д., Кириленко Ю. К., Вольф Л. А. и др. — Радиохимия, 1971, т. 13, № 5, с. 786.

453. Nakagawa T. — Sen-i gakkaiishi; J. Soc. Fiber Sci. and Technol. Jap., 1973, vol. 29, N 4, P-137—P-143; РЖХим, 1973, 23С541.
454. Каленников Е. А., Бочков Г. И., Кириленко Ю. К., Каушанский Д. А. — Хим. волокна, 1974, № 2, с. 27.
455. Старкова А. Н., Кириленко Ю. К., Шапиро Е. И. и др. — Радиохимия, 1971, т. 13, № 5, с. 785.
456. А. с. 403702 (СССР) / Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Крутько Э. Т. и др. Заявл. 25.08.72; Оpubл. в Б. И., 1973, № 43.
457. Hottmann H. H. — Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1966, vol. 5, N 1, p. 92.
458. Зеленкова Т. П., Кондрашкина П. Н., Демченко П. П. и др. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 12, с. 2741.
459. Голованский Е. М., Князев В. К., Шатов И. С. — В кн.: Материалы 6-го Всесоюз. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе, 1979, с. 202; РЖХим, 1980, 9С167.
460. Kryjszewski M., Mucha M. — J. Polym. Sci.: Polym. Letters, Pt B, 1967, vol. 5, N 12, p. 1095.
461. Pat. 2325390 (BRD); С. А., 1974, vol. 80, 96757.
462. Pat. 3876598 (USA); Official Gazette, 1975, vol. 933, N 2, p. 846.
463. Pat. 2268050 (France); РЖХим, 1977, 1Т8711.
464. Kwei K.-P. S. — J. Appl. Polym. Sci., 1968, vol. 12, p. 1543.
465. Pat. 1423697 (Gr. Brit.); РЖХим, 1976, 18Т466П.
466. Pat. 1382061 (Gr. Brit.); С. А., 1975, vol. 83, 11С326.
467. Pat. 1382062 (Gr. Brit.); РЖХим, 1975, 24Т50П.
468. Pat. 2331676 (BRD); С. А., 1975, vol. 82, 171953.
469. Pat. 2277117 (France); РЖХим, 1977, 5Т189П.
470. А. с. 531826 (СССР) / Матвеева Е. Н., Бородулина М. З., Куриженкова М. С. и др. Заявл. 28.03.75; Оpubл. в Б. И., 1976, № 38.
471. Зеленкова Т. Н., Кондрашкина П. Н., Пендин А. А. и др. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 1, с. 165.
472. Бородулина М. З., Зеленкова Т. Н., Кондрашкина П. Н. и др. — В кн.: Новое в области синтеза и переработки полимеризационных пластмасс. Л.: СНПО «Пластполимер», 1977, с. 64; РЖХим, 1978, 12Т234.
473. А. с. 626101 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Мардыкина Л. М. и др. Заявл. 25.04.77; Оpubл. в Б. И., 1978, № 36.
474. Бородулина М. З., Бузорова В. С., Шворцова Н. П. и др. — Пласт. массы, 1978, № 7, с. 72.
475. Зеленкова Т. Н., Пащенко Т. Е., Бородулина М. З. и др. — Там же, № 8, с. 57.
476. А. с. 486680 (СССР) / Каленников Е. А., Туркина Л. В. Заявл. 15.10.73; Оpubл. в Б. И., 1978, № 20.
477. Каленников Е. А., Юран В. С. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 23.1.79, № 2314/79; РЖХим, 1979, 9С214.
478. Трофимова М. А., Каяллин А. В., Пендин А. А. и др. — Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, № 12, с. 2767.
479. Тарасова Н. А., Швагирева П. А., Беляцкая О. П., Бородулина М. З. — В кн.: Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гипсена применения пластмасс. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1978, с. 94; РЖХим, 1979, 16И559.
480. Pat. 2979482 (USA), 1961; С. А., 1961, vol. 55, 18176.
481. Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М. и др. — Пласт. массы, 1967, № 4, с. 37.
482. Janin C., Bert M., Guyot A. — J. chim. phis. et phys.-chim. biol., 1972, vol. 69, p. 810.
483. Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М. и др. — Пласт. массы, 1969, № 10, с. 21.
484. Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М. и др. — Журн. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 1382.
485. Pat. 3350434 (USA), 1967; С. А., 1968, vol. 68, 49789.
486. Pat. 3390087 (USA), 1968; РЖХим, 1969, 21П269П.
487. Соболевский М. В., Скороходов И. И., Дицента В. Е., Соболевская Л. В. — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 194.
488. Дицента В. Е., Скороходов И. И., Терентьева Н. А., Золотарева М. Н. — Там же, 1969, вып. 3, с. 192.
489. Сиднев А. И., Кабанов Б. К., Зайцев В. А. и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1971, т. 13, с. 2526.
490. Сиднев А. И., Кабанов Б. К., Зайцев В. А. и др. — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов, НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 216.
491. Collinson E., Dainton F. S., Gillis H. — J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 695.
492. Blackburn R., Kabe A. — Chem. Commun., 1966, p. 862.
493. Pat. 1116396 (BRD), 1962; С. А., 1962, vol. 57, 6131.

494. Pat. 2831880 (USA), 1958; РЖХим, 1961, 6Л129.
495. Pat. 3002989 (USA), 1961; С. А., 1962, vol. 56, 6255.
496. Pat. 3060215 (USA), 1962; РЖХим, 1966, 2С234П.
497. Pat. 3002927 (USA), 1961; С. А., 1962, vol. 56, 6255.
498. Pat. 799067 (Gr. Brit.); 1958; С. А., 1959, vol. 53, 15094.
499. А. с. 189579 (СССР), 1966; Оpubл. в Б. И., 1966, № 24.
500. Pat. 3759967 (USA), 1968; РЖХим, 1974, 17П258П.
501. А. с. 280478 (СССР), 1970; Оpubл. в Б. И., 1970, № 28.
502. А. с. 309030 (СССР), 1971; Оpubл. в Б. И., 1971, № 22.
503. Pat. 3036105 (USA), 1962; С. А., 1962, vol. 57, 16656.
504. Pat. 3010982 (USA), 1961; С. А., 1962, vol. 57, 2253.
505. Pat. 1456277 (France), 1966; С. А., 1967, vol. 66, 115812.
506. Pat. 1693165 (BRD), 1971; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1971, Т. I, N 32.
507. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3Н124П.
508. Pat. 3745129 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 19Н135Н.
509. А. с. 414292 (СССР) / Соболевский М. В., Назарова Д. В., Воронаева Г. В. и др. Заявл. 30.12.70; Оpubл. в Б. И., 1974, № 5.
510. Pat. 2986520 (USA), 1961; С. А., 1961, vol. 55, 20417.
511. Pat. 3067223 (USA), 1962; РЖХим, 1965, 14П268П.
512. А. с. 327240 (СССР), 1972; Оpubл. в Б. И., 1972, № 5.
513. Pat. 3422130 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 120654П.
514. А. с. 276045 (СССР), 1971; Оpubл. в Б. И., 1971, № 20.
515. Pat. 1245948 (Gr. Brit.), 1971; Abridgments of Specifications, 1971, C2, p. 566.
516. Pat. 3725175 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 5С592П.
517. Pat. 3748206 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 10С298П.
518. Neuse E. W. — J. Mater. Sci., 1972, vol. 7, p. 708.
519. Pat. 48-3224 (Jap.), 1973; РЖХим, 1974, 10256П.
520. А. с. 596602 (СССР) / Френкель Р. Ш. Заявл. 4.05.76; Оpubл. в Б. И., 1978, № 9.
521. Diaz B. A., Howard G. J. — Makromol. Chem., 1981, Bd. 182, N 4, S. 1081.
522. Pat. 4072650 (USA); РЖХим, 1978, 24Т376П.
523. Pat. 4072652 (USA); С. А., 1978, vol. 88, 122243.
524. А. с. 625914 (СССР) / Валгин А. Д., Кутепов Д. Ф., Педеляев О. А., и др. Заявл. 15.10.75; Оpubл. в Б. И., 1978, № 36.
525. Floyd F. L. — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 1975, vol. 35, N 1, p. 251; С. А., 1977, vol. 86, 18443.
526. Brand J. C. D., Snedden W. — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
527. Traverso O., Scandola F. — Inorg. chim. acta. Revs., 1970, vol. 4, p. 493.
528. Traverso O., Rossi R., Sostero S., Carassiti V. — Mol. Photochem., 1973, vol. 5, p. 457.
529. Koerner von Gustorf E., Köller H., Jun M.-J., Schenck G. O. — Chem.-Ing.-Techn., 1963, Bd. 35, S. 591.
530. Blackburn R., Shorthouse M. A. — Radiat. Eff., 1970, vol. 3, p. 227.
531. Koerner von Gusterf E., Krönert H., Köller H. et al. — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 170.
532. Tsubakiyama K., Fujisaki S. — J. Polimer Sci. B, 1972, vol. 10, p. 341.
533. Bamford C. H., Finch C. A. — Ztschr. Naturforsch., 1962, Bd. 17b, S. 500.
534. Bamford C. H. — J. Polym. Sci. C, 1964, Pt 3, p. 1571.
535. McGinnis V. D. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, vol. 15, p. 302.
536. Pat. 3702812 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 16С318П.
537. Otsu T., Kubota S. — Kobunshi kagaku, 1973, vol. 30, N 336, p. 211; РЖХим, 1973, 21С183.
538. Imoto M., Ouchi T., Tanaka T. — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1974, vol. 12, p. 21.
539. Imoto M., Ouchi T., Tanaka T. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1974, p. 775; РЖХим, 1974, 20С234.
540. Цуноока М. и др. — В кн.: XXV ежегодная конференция Полимерного общества Японии. Токио, 30—31 мая 1976 г.: Тез. докл., Кобунши гаккай екосю, Токио, т. 25, № 1; РЖХим, 1977, 6С1.
541. Imoto M., Ouchi T., Tanaka T. — Nippon Kagaku Kaishi, 1974, N 4, p. 775; С. А., 1974, vol. 81, N 20, 121152.
542. Ouchi T., Harai S., Imoto M. — J. Macromol. Sci. A, 1977, vol. 11, N 2, p. 295.
543. Ouchi T., Yamaguchi T., Imoto M. — Kobunshi ronbunshu, 1980, vol. 37, N 9, p. 589.
544. Tazuke S., Okamura S. — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 2907.
545. Tsubakiyama K., Fujisaki S. — J. Polym. Sci. B, 1972, vol. 10, N 5, p. 341.
546. Bamford C. H., Blackie M. S., Finch C. A. — Chem. Ind., 1962, N 40, S. 1763.
547. Имото М. — Сэттэку, Setschaku, Adhesion and Adhesives., 1977, vol. 21, N 3, p. 82.
548. Ouchi T., Ogawa T., Imoto M. — Kobunshi ronbunshu, 1976, vol. 33, N 10, p. 585. РЖХим, 1977, 8С121.
549. Pittman C. U., Jr. — Chem. Technol., 1971, p. 416; РЖХим, 1972, 3С110.
550. Ouchi T., Taguchi H., Imoto M. — J. Macromol. Sci. A, 1979, vol. 12, N 5, p. 719.
551. Kubota S., Otsu T. — Kobunshi ronbyunshu, 1974, vol. 31, N 12, p. 759. РЖХим, 1975, 12С158.

552. *Tsunooka M., Tanaka M.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. Pt B, 1978, vol. 16, N 3, p. 119.
553. *Миоура Ю., Пу Т.* — Караку, 1975, т. 30, с. 663; РЖХим, 1976, 3С164.
554. *Kern W., Achon-Samblancat M.-A., Schulz R. C.* — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 763.
555. Pat. 852593 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1961, vol. 55, 11928.
556. *Lorkowski H.-J.* — Fortschr. chem. Forsch., 1967, Bd. 9, S. 207.
557. *Kaerigama K.* — Polymer, 1971, vol. 12, p. 422.
558. *Furukawa J., Fsuruta T.* — J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., 1957, vol. 60, p. 802; C. A., 1959, vol. 53, 8692.
559. *Tinker A. J., George M. H., Barrie J. A.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1975, vol. 13, p. 2621.
560. *Kubota S., Otsu T.* — Kobunshu ronbunshu, 1976, vol. 33, p. 201; РЖХим, 1976, 18С159.
561. *Лорковский Х. Д.* — Высокомолекуляр. соединения. 1973, т. 15, с. 314.
562. *Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 43.
563. *Александров Ю. А., Колмаков А. О.* — ЖОХ, 1978, т. 48, № 7, с. 1653.
563. *Lorkowski H.-J., Wende A.* — Plast. und Kautsch., 1965, Bd. 12, S. 527.
565. *Lieske S., Thinius K.* — Ibid., 1973, Bd. 20, S. 673.
566. Pat. 37238 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1965, Bd. 6, S. 259.
567. Pat. 39802 (DDR), 1965; C. A., 1966, vol. 64, 876.
568. Pat. 43976 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1966, Bd. 7, S. 78.
569. *Lorkowski H.-J.* — Plast. und Kautsch., 1966, Bd. 13, S. 457.
570. *Lorkowski H.-J., Wende A.* — Ibid., S. 526.
571. Pat. 1901919 (BRD), 1970; C. A., 1970, vol. 73, 99569.
572. *Kleinert H., Sauer W.* — Plast. und Kautsch., 1969, Bd. 16, S. 50.
573. *Kleinert H.* — Ibid., 1970, Bd. 17, S. 182.
574. А. с. 394397 (СССР) / Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 29.10.71; Опубл. в Б. И., 1973, № 34.
575. Polymery, 1975, vol. 20, N 5.
576. Pat. 39803 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1965, Bd. 6, S. 447.
577. Pat. 3911049 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 12Т95П.
578. А. с. 241009 (СССР) / Венде А., Лорковски Х. И. Заявл. 29.03.65; Опубл. в Б. И., 1969, № 13.
579. Pat. 3830876 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 12Г122П.
580. А. с. 443876 (СССР) / Скубин В. К., Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 3.02.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 35.
581. *Кутепов Д. Ф., Редько В. П., Скубин В. К.* — В кн.: Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1973, вып. 74, с. 123.
582. *Кутепов Д. Ф., Редько В. П., Скубин В. К., Мочалов В. Г.* — Там же, с. 126.
583. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1973, т. 15, с. 3.
584. *Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Скубин В. К.* и др. — Пласт. массы, 1976, № 5, с. 11.
585. А. с. 491662 (СССР) / Скубин В. К., Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 4.11.72; Опубл. в Б. И., 1975, N 42.
586. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Музыкантов В. Н.* — Пласт. массы, 1977, № 5, с. 42.
587. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф.* и др. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1980, т. 22, № 3, с. 222.
588. А. с. 484752 (СССР) / Воложин А. И., Анищенко Л. Ю., Прокопчук Н. Р. и др. Заявл. 23.07.73; Опубл. в Б. И., 1977, № 47.
589. А. с. 717087 (СССР) / Михайлов Г. Д., Самсонова Т. И., Соболева и др. Заявл. 5.04.77; Опубл. в Б. И., 1980, № 7.
590. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, № 2, с. 118.
591. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* — ЖОХ, 1952, т. 22, с. 1152.
592. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Перельгин О. А.* — Пласт. массы, 1978, № 8, с. 73.
593. Pat. 54-41991 (Яп.); РЖХим, 1980, 2Т157П.
594. Pat. 4076742 (USA); C. A., 1978, vol. 88, 171056.
595. *Барамбойм Н. К., Соколова Л. П., Миронова Т. Ф.* и др. — Кожевенно-обувная пром-сть, 1981, № 4, с. 39.
596. *Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Власова И. Д., Бирюкова Г. И.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1968, т. 10, с. 452.
597. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Мачус Ф. Ф.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2379.
598. *Галкина М. Д., Сосин С. Л., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1973, т. 15, с. 164.
599. *Сосин С. Л., Галкина М. Д., Коршак В. В.* — Там же, с. 373.
600. Pat. 46-800 (Яп.); РЖХим, 1973, 21С403П.

601. Pat. 47-26396 (Яп.); РЖХим, 1974, 13С449П.
602. Pat. 47-31719 (Яп.); РЖХим, 1973, 22С472П.
603. Pat. 3705129 (USA); РЖХим, 1973, 21С405П.
604. Pat. 47-32318 (Яп.) РЖХим, 1974, 5С519П.
605. Pat. 47-26395 (Яп.); РЖХим, 1974, 13С345П.
606. Pat. 72-06430 (Яп.); 1972; С. А., 1972, vol. 77, p. 49448.
607. Pat. 1276688 (Gr. Brit), 1972; РЖХим, 1973, 5Н19П.
608. Pat. 48-25414 (Яп.), 1973; РЖХим, 1974, 12С233П.
609. Pat. 3412079 (USA), 1968; Official Gazette, 1968, vol. 856, N 3, p. 904.
610. Pat. 3718637 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 1С247П.
611. Pat. 3855040 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 21С515П.
612. Pat. 2416013 (BRD), 1973; С. А., 1975, vol. 82, 44319.
613. Pat. 2223394 (France), 1974; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1974, N 48.
614. Pat. 3450648 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 15С920П.
615. Britain J. W., Gemeinhardt P. G. — J. Appl. Polym. Sci., 1970, vol. 4, p. 207.
616. А. с. 371260 (СССР) / Коршаков В. В., Дацкевич Л. А., Давыдова Л. В., Фам Тхи Туэт. Заявл. 19.11.60; Опубл. в Б. И., 1973, № 12.
617. Коршаков В. В., Дацкевич Л. А., Фам Тхи Туэт. — Пласт. массы, 1971, № 12, с. 11.
618. McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D. — US Nat. Techn. Inform. Serv. A. D. Rep. 1973, N 759960; С. А., 1973, vol. 79, 116025.
619. А. с. 317682 (СССР) / Колесников Г. С., Дацкевич Л. А., Фам Тхи Туэт, Устинова Л. С. Заявл. 25.11.69; Опубл. в Б. И., 1971, № 31.
620. Pat. 2943073 (USA), 1960; С. А., 1960; vol. 54, 23404.
621. Pat. 2868751 (USA), 1959; Official Gasette, 1959, vol. 738, p. 493.
622. Лосев Ю. П., Паушкин Я. М., Савостенко Е. С., Новиков Л. С. — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 147.
623. Tinker A. J., George M. H., Barrie J. A. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1975, vol. 13, p. 2005.
624. Pat. 55-66906; РЖХим, 1981, 18С358П.
625. Liogon ky B. I., Matnishian H. A., Alexanyan R. Z. et al. — In: Prepp. Short Comm. IUPAC Makro Mainz., vol. 3, S. I, s. a., p. 1592; РЖХим, 1980, 15С177.
626. Kaeriyama K. — Makromol. Chem., 1974, Bd. 175, S. 2285.
627. Simionescu C., Mazilu I. — Rev. roum. chim., 1977, vol. 22, N 5, p. 753.
628. Несмеянов А. Н. Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969, с. 34.
629. Perevalova E. G., Nikitina T. V. — Organometal. React. 1972, vol. 4, p. 163.
630. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В. — ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 1354.
631. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. — Там же, 1970, т. 194, с. 1332.
632. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е., Бусев С. А. — Там же, 1972, т. 204, с. 616.
633. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. и др. — Там же, 1964, т. 155, с. 1130.
634. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. — Там же, 1963, т. 152, с. 1358.
635. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И. и др. — Там же, 1967, т. 173, с. 589.
636. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1694.
637. Ali L. H., Cox A., Kemp T. J. — Chem. Commun., 1972, p. 265.
638. Bozak R. E., Javaheripour H. — Chem. and Ind., 1973, p. 696.
639. Ali L. H., Cox A., Kemp T. J. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1468.
640. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. П. — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1393.
641. Псфедов В. А. — ЖОХ, 1968, т. 36, с. 1508.
642. Trifan D. S., Nicholas L. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2746.
643. Pauson P. L., Knox G. R., Munro J. D., Osgerby J. M. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 37.
644. Osgerby J. M., Pauson P. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
645. McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L. — Ibid., 1967, p. 1847.
646. Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E. et al. — Ibid., p. 1851.
647. Несмеянов А. Н., Леопова Е. В., Кочеткова Н. С., Головлева Л. Я. — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1070.
648. Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С., Цургозен Л. А. — Там же, 1965, т. 160, с. 137.
649. Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Федин Э. П. и др. — Там же, 1967, т. 177, с. 586.
650. Brown A. D., Jr., Reich H. — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 1191.
651. Watt G. W., Baue L. J. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2099.
652. Schieferstein L. Diss. Dokt. Naturwiss. Abt. Chem. Ruhr-Univ. Bochum. 1978. 106 S.; РЖХим, 1979, 7Б146.
653. Murr N. E., Chaloyard A., Laviro E. — Nouv. J. Chem., 1978, vol. 2, N 1, p. 15.
654. El Murr N., Chaloyard A. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, N 3, p. C60.
655. Gauthier G. J. — Chem. Commun., 1969, N 13, p. 690.
656. Langheim D., Wenzel M. — J. Labelled Compounds, 1973, vol. 9, N 2, p. 291.

657. Langheim D., Wenzel M., Nipper E. — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, N 1, S. 146.
658. Pat. 2246460 (BRD); C. A., 1974, vol. 81, 13651.
659. Schneider M., Wenzel M., Riesselmann B. — J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1978, vol. 15, p. 295.
660. Stadlbauer E. A., Nipper E., Wenzel M. — Ibid., 1977, vol. 13, N 4, p. 491.
661. Hoffmann K., Riesselmann B., Wenzel M. — Ibid., 1980, vol. 17, N 3, p. 421.
662. Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Болесова И. Н. — ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 615.
663. Nesmeyanov A. N., Vol'kenau N. A., Bolesova I. N. — Tetrahedron Letters, 1963, N 25, p. 1725.
664. Волькенгау Н. А. — В кн.: Методы элементоорганической химии. π -Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с σ -связью М—С. М.: Наука, 1976. Гл. 2.
665. Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Болесова И. Н., Полковникова Л. С. — Координац. химия, 1975, т. 1, № 9, с. 1252.
666. Суворова О. Н., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А. — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 4, с. 850.
667. Sell F., Sperber V. — Angew. Chem., 1968, Bd. 80, N 1, S. 38.
668. Жорин В. А., Негедов А. К., Лунский В. А. и др. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
669. Richards J. H. — J. Paint Technol., 1967, vol. 39, N 513, p. 569.
670. Richards J. H., Pisker-Trifunac N. — Ibid., 1969, vol. 41, N 533, p. 363.
671. Koerner von Gustorf E., Grevels F.-W. — Fortschr. chem. Forsch., 1969, Bd. 13, N 2, S. 366.
672. Sugimori A., Akiyama T. — Kagaku no riyuiki, J. Jap. Chem., 1977, vol. 31, N 12, p. 1114.
673. Traverso O., Scandola F., Carassiti V. — Inorg. chim. acta, 1972, vol. 6, N 3, p. 471.
674. Nakahira T., Minami C., Iwabuchi S., Kojima K. — Makromol. Chem., 1979, vol. 180, N 9, p. 2245.
675. Pénigault E., Braun A. M., Faure J. — Compt. rend. C, 1976, vol. 283, N 15, p. 655.
676. Scandola F. — Ann. Univ. Ferrara. Sez. Y, 1974, vol. 3, N 11, p. 85; РЖХим, 1975, 6Б1423.
677. Carassiti V., Bignozzi C. A., Scandola F. — Atti Accad. sci. ist. Bologna. Cl. sci. fis. Rend., 1976/1977, vol. 4, N 1, p. 123; РЖХим, 1978, 21Б1370.
678. Görner H. — J. Photochem., 1980, vol. 13, N 4, p. 269.
679. Vikesland J. P., Wilkinson F. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 2, 1977, vol. 73, N 8, p. 1082.
680. Wridghton M., Pdundsap L., Morse D. L. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, N 1, p. 66.
681. Traverso O., Rossi R., Magon L. et al. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1978, N 6, p. 569.
682. Ohno T., Lichtin N. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, N 14, p. 4636.
683. Tamura Sh.-i., Kokuchi K., Kokukun H., Weller A. — Ztschr. phys. Chem. (BRD), 1980, Bd. 121, N 2, S. 165.
684. Fry A. J., Liu R. S. H., Hammond G. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, N 21, p. 4781.
685. Gilbert A., Kelly J. M., Koerner von Gustorf E. — Mol. Photochem., 1974, vol. 6, N 2, p. 225.
686. Kikuchi M., Kikuchi K., Kokubun H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 1331.
687. Cowan D. O., Koziar J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 249.
688. Farmilo A., Wilkinson F. — Chem. Phys. Letters, 1975, vol. 34, p. 575.
689. Kikuchi K., Kokubun H., Kikuchi M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1378.
690. Koziar J. C., Cowan D. O. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 1001.
691. Görner H., Schulte-Frohlinde D. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, Bd. 81, N 8, S. 713.
692. Görner H., Schulte-Frohlinde D. — J. Photochem., 1978, vol. 8, N 2, p. 91.
693. Miyazawa Y., Hasegawa R., Tobita E. et al. — Chem. Letters, 1977, N 10, p. 1155.
694. Falk H., Neufingerl F. — Monatsh. Chem., 1979, Bd. 110, N 5, S. 1255.
695. Sánchez G., Knoesel R., Weill G. — Europ. Polym. J., 1978, vol. 14, N 7, p. 485; РЖХим 1979, 1С308.
696. Herkstroter W. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 15, p. 4161.
697. Pac C., Mizuno K., Sakurai H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, N 1, p. 329.
698. East D. S. R., McMurry B. H., Talekar R. R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, N 4, p. 433.
699. McMurry T. B. H., Talekar R. R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, N 4, p. 442.
700. Wilkinson F. — Pure and Appl. Chem., 1975, vol. 41, N 4, p. 661.
701. Kikuchi K. — Kagaku, Chemistry (Jap.), 1976, vol. 31, N 1, p. 59.
702. Hrdlovic P., Lukas I., Monasek Z. — Chem. zvěst., 1972, sv. 26, N 5, s. 433.
703. Costanzo L. L., Chiacchio U., Giuffrida S., Condorelli G. — J. Photochem., 1980, vol. 13, N 1, p. 83.
704. Mayo P., Sydnes L. K., Wenska G. — Chem. Commun., 1979, N 11, p. 499.
705. Mayo P., Sydnes L., Wenska G. — J. Org. Chem., 1980, N 9, p. 1549.

706. Dannenberg J. J., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1626.
707. Guillory J. P., Cook C. F., Scott D. R. — Ibid., 1967, vol. 89, p. 6776.
708. Pr. chem. Pr. Komis. mat.-przyrodn. PTPN, 1972, wol. 13, N 1.
709. Pr. chem. Pr. Komis. mat.-przyrodn. PTPN, 1973, wol. 13, N 2.
710. Chem. stosow., 1975, wol. 19, N 3.
711. Ishigami T., Akiyama T. Watanabe H., Kato T., Sugimori A. — Chem. Communs, 1973, p. 871.
712. Kaeriyama K. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 6, p. 1547.
713. Kojima K., Iwabuchi S., Nakahira T. — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1976, vol. 14, N 3, p. 143.
714. Nakahira T., Minami C., Iwabuchi S., Kojima K. — Makromol. Chem., 1978, vol. 179, N 6, p. 1593.
715. Паушкин Я. М., Бурова Л. М., Воронина М. А. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 108.
716. Воронина М. А., Соколинская Т. А., Паушкин Я. М. и др. — Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1969, № 3, с. 68; РЖХим, 1970, 17С384.
717. Аалиев Л. А., Гольданский В. И., Стукан Р. А. и др. — ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 843.
718. Воронина М. А., Соколинская Т. А., Паушкин Я. М. и др. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 247.
719. Паушкин Я. М., Ломова Л. М., Каленинников Е. А. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 117.
720. Paushkin Ya. M., Vishnyakova T. P., Sokolinskaya T. A. et al. — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 1971, vol. 31, p. 346; C. A., 1973, vol. 79, 79248.
721. Паушкин Я. М., Лосева Л. П., Лосев Ю. П. и др. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 161.
722. Hayashi T., Mise T., Fukushima M. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, N 4, p. 1138.
723. Hayashi T., Mise T., Mitachi S. et al. — Tetrahedron Letters, 1976, N 14, p. 1133.
724. Cullen W. R., Yeh E.-S. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, N 1, p. C13.
725. Cullen W. R., Einstein F. W. B., Chung-Hsi Huang et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, N 3, p. 988.
726. Hayashi T., Mise T., Kumada M. — Tetrahedron Letters, 1976, N 48, p. 4351.
727. Hayashi T., Katsumura A., Kohishi M., Kumada M. — Ibid., 1979, N 5, p. 425.
728. Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1974, N 49/50, p. 4405.
729. Hayashi T., Tamao K., Katsuro Y. et al. — Ibid., 1980, vol. 21, N 19, p. 1871.
730. Komabayashi H., Akutagawa S., Otsuka S. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 12, p. 3949.
731. Pat. 2617306 (BRD); C. A., 1977, vol. 86, 22369.
732. Pat. 4138420 (USA).
733. Pat. 4152344 (USA); РЖХим, 1980, 1Н229П.
734. Pat. 4193943 (USA); РЖХим, 1981, 2Н194П.
735. Pittman C. U., Honnick W. D. — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 11, p. 2132.
736. Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, N 12, p. 3718.
737. Tamao K., Sumitani K., Kiso Y. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, vol. 49, N 7, p. 1958.
738. Zembayashi M., Tamao K., Hayashi T. et al. — Tetrahedron Letters, 1977, N 21, p. 1799.
739. Hayashi T., Konishi M., Kumada M. — Ibid., 1979, N 21, p. 1871.
740. Tamao K., Hayashi T., Matsumoto H. et al. — Ibid., 1979, N 23, p. 2155.
741. Hayashi T., Konishi M., Yokota K.-i., Kumada M. — Chem. Lett., 1980, N 6, p. 767.
742. Hayashi T., Konishi M., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 186, N 1, p. C1.
743. Hayashi T., Katsuro Y., Kumada M. — Tetrahedron Letters, 1980, vol. 21, N 40, p. 3915.
744. Hayashi T., Konishi M., Yokota K.-i., Kumada M. — Chem. Communs, 1981, N 7, p. 313.
745. McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D., Choudhary G. — Ibid., 1974, N 7, p. 253.
746. McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D., Ortiz M. — J. Org. Chem., 1977, vol. 42, N 8, p. 1428.
747. Wilputte-Steiner L. — Tetrahedron Letters, 1978, N 43, p. 4183.
748. Wilputte-Steiner L. — J. Mol. Catal., 1978, vol. 4, N 2, p. 113.
749. Pat. 4031144 (USA); РЖХим, 1978, 6Н165П.
750. Pat. 4031146 (USA); РЖХим, 1978, 6Н167П.
751. Pat. 4031145 (USA); РЖХим, 1978, 6Н166П.
752. Pat. 3099689 (USA); Official Gazette, 1963, vol. 792, N 5, p. 1243.
753. Pat. 2218313 (France), 1974; РЖХим, 1976, 3Н116П.
754. Pat. 2407398 (BRD), 1974; C. A., 1974, vol. 81, 151787.
755. Pat. 1413439 (Gr. Brit.), 1973; Organometal. Compds, 1975, vol. 27, p. 2847.

756. Pat. 3929913 (USA), 1975; *Organometal. Compds*, 1976, vol. 28, p. 218.
757. Pat. 3674785 (USA), 1972; *РЖХим*, 1973, 7Н120П.
758. *Mitsch R. A.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 328.
759. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, p. 1470.
760. *Yamakawa K., Moroe M.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 50, p. C43.
761. *Omote Y., Kobayashi R., Kashima C., Sugivama N.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1971, vol. 44, p. 3463.
762. *Peloso A., Basato M.* — *Coord. Chem. Revs*, 1972, vol. 8, p. 111.
763. *Wang C.-H., O'Connor G. N.* — *Experientia*, 1970, vol. 26, p. 469.
764. *Lubach J., Drenth W.* — *Rec. trav. chim.*, 1970, vol. 89, p. 144.
765. *Lubach J.* Diss. Utrecht, 1972; Инф. бюл. новых иностр. книг, поступивших в библиотеку им. В. И. Ленина. Сер. 1, 1973, № 28, с. 16.
766. *Lubach J., Drenth W.* — *Rev. trav chim.*, 1973, vol. 92, p. 403.
767. *Sanders J. R.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, p. 2340.
768. Pat. 3328368 (USA), 1967; *Organometal. Compds*, 1967, vol. 11, p. 1235.
769. Pat. 73-81834 (Jap.), 1973; *C. A.*, 1974, vol. 80, 145547.
770. Pat. 74-35317 (Jap.), 1974; *C. A.*, 1974, vol. 81, 119990.
771. *Muto S., Kochi H., Kamiya Y.* — *J. Jap. Petrol. Inst.*, 1974, vol. 17, N 2, p. 150; *РЖХим*, 1974, 18В990.
772. *Matsumoto T., Sato M.* — *Chem. Letters*, 1972, p. 869.
773. *Исмаилов Р. Д., Золотарев А. Е., Энглин Б. А.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 810.
774. Pat. 4219682 (USA); *РЖХим*, 1981, 8Н17П.
775. Pat. 4006177 (USA); *C. A.*, 1977, vol. 86, 111638.
776. Pat. 948077 (Kanada); *C. A.*, 1975, vol. 82, 79176.
777. Pat. 49-25649 (Jap.); *РЖХим*, 1975, 5Н83П.
778. *Kumada M., Kiso Y., Umeno M.* — *Chem. Commun.*, 1970, N 10, p. 611.
779. *Kiso Y., Kumada M., Tamao K., Umeno M.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 50, N 1, p. 297.
780. *Денисович Л. И., Губин С. П.* — *Успехи химии*, 1977, т. 46, № 1, с. 50.
781. *Caillet A., Demange-Guerin G.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1972, vol. 40, p. 69.
782. *Mukherjee L. M.* — *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 243.
783. *Коепп Н.-М., Wendp H., Strehlow H.* — *Ztschr. Electrochem.*, 1960, Bd. 64, S. 483.
784. *Duschek O., Gutmann V.* — *Monatsh. Chem.*, 1973, Bd. 104, S. 990.
785. *Хачатурян О. Б., Хомутов Н. Е., Жиганов Б. С., Костюрина Л. А.* — В кн.: Физико-химические свойства неводных растворов: Тр. III конференции по аналит. химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. Горький, 1973, с. 129; *РЖХим*, 1974, 19В1309.
786. *Lelievre D., Plichon V.* — *Compt. rend. C.*, 1972, vol. 275, p. 1499.
787. *Durand G.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 1220.
788. *Семенова Э. М., Масленицкий С. Н., Пендин А. А.* — *Электрохимия*, 1971, т. 7, с. 1446.
789. *Petit G., Bessiere J.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1972, vol. 34, p. 489.
790. *Пендин А. А., Бродская Ю. С.* — *ЖФХ*, 1969, т. 43, с. 1512.
791. *Семенова Э. М., Трофимов М. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — *Электрохимия*, 1971, т. 7, с. 1557.
792. *Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — *ДАН СССР*, 1962, т. 143, с. 1351.
793. *Соломатин В. Т., Харламова Л. И.* — *ЖАХ*, 1974, т. 29, с. 1497.
794. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т.* — Там же, 1977, т. 32, № 1, с. 56.
795. *Latache M., Bauer D.* — *Compt. rend., C.*, 1977, vol. 284, N 4, p. 171.
796. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н.* — *ЖАХ*, 1977, т. 32, № 6, с. 1077.
797. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий. Запорожье, 1975, М., 1975, с. 27.
798. *Соломатин В. Т.* Ферроцен в анализе сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 159 с.
799. *Kolthoff I. M., Thomas F. G.* — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, N 9, p. 3049.
800. *Schneider H., Strehlow H.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1966, vol. 12, N 5/6, p. 530.
801. *Bouchet M., Bauer D.* — *Ibid.*, 1975, vol. 63, N 2, p. 171.
802. *Coetzee J. F., Campion J. J.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, N 11, p. 2513.
803. *Diggle J. W., Parker A. J.* — *Electrochim. acta*, 1973, vol. 18, N 12, p. 975.
804. *Жданов С. И., Есимжанова А.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1971, vol. 36, N 3, p. 990.
805. *Губин С. П., Пендин А. А., Балусов В. А., Соломатин В. Т.* — *ДАН СССР*, 1979, т. 248, с. 3857.
806. *Janata J., Jansen G.* — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I*, 1972, N 9, p. 1656.
807. *Bitterwolf T. E., Ling A.* — *J. Organometal. Chem.*, 1972, vol. 40, N 1, p. 197.
808. *Armstrong N. R., Quinn R. K., Vanebrborgh N. E.* — *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, N 5, p. 646.

809. *Lacaze P.-C., Minch Chau Pham, Delemar M., Dubois J.-E.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 108, N 1, p. 9.
810. *Panzer R. E., Elving P. J.* — J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, N 7, p. 864.
811. *Robinson D. R., Kuo K., Umana M. et al.* — Ibid., 1979, vol. 126, N 3, p. 407.
812. *Fess H., Wendt H.* — J. Chem. Technol. and Biotechnol., 1980, vol. 30, N 6, p. 297.
813. *Chazalviel J.-N., Truong T. B.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 114, N 2, p. 299.
814. *Legg K. D., Ellis A. B., Bolts J. M., Wrighton M. S.* — Proc. Nat., Acad. Sci. US, 1977, vol. 74, p. 4116.
815. *Schneemeyer L. F., Wrighton M. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, N 22, p. 6496.
816. *Kohl P. A., Bard A. J.* — J. Electrochem. Soc., 1979, vol. 126, N 4, p. 603.
817. *Grimaldi J. J., Boileau S., Lehn J.-M.* — Nature, 1977, vol. 265, N 5591, p. 229.
818. *Gale R. J., Dubow J.* — Solar Energy Mater., 1981, vol. 4, N 2, p. 135.
819. *Gagnè R. R., Koval C. A., Lisensky G. C.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, N 9, p. 2854.
820. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н., Балусов В. А.* — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII республ. науч.-техн. конференция. Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 65.
821. *Леонтьевская П. К., Пендин А. А.* — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 115; РЖХим, 1978, 11Б1351.
822. *Smith T. W., Kuder J. E., Wychick D.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 10, p. 2433.
823. *Smith T., Kuder J. E., Wychick D.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, vol. 17, N 2, p. 888.
824. *Fujihira Y., Kuwana T., Hartzell C. R.* — Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1974, vol. 61, N 2, p. 538.
825. *Yet P., Kuwana T.* — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, N 9, p. 1334.
826. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, № 5, с. 1131.
827. *Карабаев С. О., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — Вестн. ЛГУ, 1980, № 22, с. 108.
828. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленишников Е. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1975, № 4, с. 146.
829. *Леонтьевская П. К., Соколинская Т. А., Вишнякова Т. П. и др.* — ДАН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1324.
830. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Ржавичев С. П.* — В кн.: Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах. М.: МДНТП, 1977, с. 149.
831. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — ЖОХ, 1966, т. 36, № 3, с. 397.
832. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — Там же, 1967, т. 37, № 10, с. 2359.
833. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — Журн. неорганич. химии, 1967, т. 12, № 7, с. 1803.
834. *Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 586.
835. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 6, с. 1074.
836. *Janata J., Jansen G.* — In: Intern. Soc. Electrochem. 23rd Meet. Symp. Electrochem. Eng. and Symp. Accelerated Corros. Testing Electrochem. Meth., Stockholm, 1972. Extend. Abstrs. Stockholm, 1972, p. 147; РЖХим, 1974, 21Б1293.
837. *Modro T. A., Yates K., Janata J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 6, p. 1492.
838. *Ménard H., Masson J. P., Devynck J., Trémillon B.* — J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, N 2, p. 163.
839. *Cox R. A., Krull U. J., Thomason M., Yates K.* — Anal. chim. acta, 1979, vol. 106, N 1, p. 51.
840. *Strehlow H., Wendt H.* — Ztschr. Phys. Chem., 1961. Bd. 30, N 1/2, S. 141.
841. *Srinivas R. V., Kalidas C.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, N 10, p. 2957.
842. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Сусарева О. М.* — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 124; РЖХим, 1978, 10Б1130.
843. *Kalidas C., Sivaprasad P., Venkatram U. V.* — Ztschr. Naturforsch., 1977, Bd. 32a, N 7, S. 791.
844. *Сусарева О. М.* — В кн.: Современные проблемы физической химии растворов. Л.: Ленинград. технол. ин-т им. Ленсовета, 1977, ч. 2, с. 177. Рукопись деп. в ВИНТИ 25.08.77 № 3433—77 Деп.; РЖХим, 1978, 1Б1219.
845. *Carobianco C., Magno F., Scorrano G.* — J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N 10, p. 1654.
846. *Vedel J.* — Ann. chim., 1967, vol. 2, N 6, p. 335.
847. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, N 25, p. 7104.
848. *Пендин А. А., Кучерова О. Л., Бундина Т. К. и др.* — ДАН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 404.

849. *Srinivas R. V., Kalidas C.* — *Indian J. Chem.*, 1975, vol. 13, N 12, p. 1303.
850. *Madec C., Quente F., Courtot-Coupez J.* — *Anal. Letters*, 1980, vol. A13, N 1, p. 33.
851. Соломатин В. Т., Ржаевич С. П., Артемова Т. Н. — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий, Запорожье. 1975. М., 1975, с. 28.
852. Пендин А. А., Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П. — *ДАН СССР*, 1973, т. 213, № 1, с. 145.
853. Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М. — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 174; РЖХим, 1978, 12Б1569.
854. *Lamache M., Bauer D.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 79, N 2, p. 359.
855. *Lamache M.* — *Electrochim. acta*, 1979, vol. 24, N 1, p. 79.
856. Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Никольский Б. П. — *ДАН СССР*, 1973, т. 212, № 2, с. 378.
857. Пендин А. А., Трофимов М. А., Никольский Б. П. — Там же, 1974, т. 219, № 5, с. 1177.
858. Пендин А. А., Трофимов М. А., Никольский Б. П. — *Электрохимия*, 1975, т. 11, № 10, с. 1526.
859. *Сирота Я., Микава Х.* — *Kagaku*, 1979, т. 34, № 11, с. 936.
860. *Окавара М.* — *Кобунси, Kobunshi, High Polym.*, 1979, vol. 28, N 4, p. 278.
861. *Umayah M., Rolison D. R., Nowak R.* — In: *Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface: Proc. Intern. Conf. Showmass, Colo, 24—27 Sept.*, 1979. *Surface Sci.* 1980, vol. 101, N 1/3, p. 295; РЖХим, 1981, 15Б1279.
862. *Sharp M., Petersson M., Edström K.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1980, vol. 109, N 1/3, p. 271.
863. *Dubois J.-E., Lazare P.-C., Pham Minh Chau.* — *Ibid.*, 1981, vol. 117, N 2, p. 233.
864. *Lenhard J. R., Murray R. W.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, N 25, p. 7870.
865. *Merz A., Bard A. J.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, N 10, p. 3222.
866. *Peerce P. J., Bard A. J.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1980, vol. 114, N 1, p. 89.
867. *Nowak R. J., Schultz F. A., Umana M. et al.* — *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, N 2, p. 315.
868. *Daum P., Lenhard J. P., Rolison D., Murray R. W.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, N 14, p. 4649.
869. *Dautartas M. F., Evans J. F.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1980, vol. 109, N 1/3, p. 301.
870. *Dautartas M. F., Mann K. R., Evans J. F.* — *Ibid.*, 1980, vol. 110, N 1/3, p. 379.
871. *Fujihira M., Fukuda Y., Osa T.* — *Rev. Polarogr.*, 1977, vol. 23, N 1/6, p. 30.
872. *Hinckley S., Haneman D.* — *Surface Sci.*, 1980, vol. 101, N 1/3, p. 180.
873. *Bolts J. M., Wrighton M. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, N 17, p. 5257.
874. *Wrighton M. S., Palazzotto M. C., Bocarsly A. B. et al.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, N 23, p. 7264.
875. *Wrighton M. S., Austin R. G., Bocarsly A. B. et al.* — *Ibid.*, N 5, p. 1602.
876. *Bolts J. M., Bocarsly A. B., Palazzotto M. C. et al.* — *Ibid.*, 1979, vol. 101, N 6, p. 1378.
877. *Fischer A. B., Wrighton M. S., Umaná M., Murray R. W.* — *Ibid.*, N 13, p. 3442.
878. *Bolts J. M., Wridhton M. S.* — *Ibid.*, N 21, p. 6179.
879. *Fischer A. B., Kinney J. B., Staley R. H., Wrighton M. S.* — *Ibid.*, N 22, p. 6501.
880. *Bocarsly A. B., Walton E. G., Wrighton M. S.* — *Ibid.*, 1980, vol. 102, N 10, p. 3390.
881. *Bruce J. A., Wrighton M. S.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 122, p. 93.
882. *Malpas R. E.* — *Ibid.*, vol. 117, N 2, p. 347.
883. Барачевский В. А., Теренин А. Н., Холмогоров В. Е., Каракиев Л. Г. — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, т. 12, с. 318.
884. Губин С. П., Балусов В. А., Соломатин В. Т., Пендин А. А. — *Изв. СО АН СССР. Сер. хим., наук*, 1980, № 9/4, с. 81.
885. Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А. — *ЖАХ*, 1978, т. 33, № 7, с. 1268.
886. Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т. и др. — Там же, 1981, т. 36, № 1, с. 44.
887. Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т. и др. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, № 2, с. 457.
888. *Wolf L., Franz H., Hennig H.* — *Angew. Chem.*, 1960, Bd. 72, N 17, S. 637.
889. *Wolf L., Franz H., Hennig H.* — *Ztschr. Chem.*, 1961, Bd. 1, N 7, S. 220.
890. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редоксметоды в аналитической химии. М.: Химия, 1968, 318 с.
891. Балусов В. А. Изучение связи между кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами ферроцена как аналитического реагента для определения некоторых элементов в металлургических материалах: Дис. . . канд. хим. наук М.: Центр. науч.-исслед. ин-т черной металлургии им. И. П. Бардина, 1980. Машинопись.
892. *Murphy J. M., Read J. I., Sergeant G. A.* — *Analyst (London)*, 1974, vol. 99, N 1178, p. 273.
893. Соломатин В. Т., Артемова Т. Н. — *Зав. лаб.*, 1974, т. 40, № 8, с. 916.
894. Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Ржаевич С. П. — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1977, № 4, с. 47.

895. *Артемова Т. Н., Соломатин В. Т., Васильева Е. И.* — Зав. лаб., 1977, т. 43, № 11, с. 1313.
896. *Резник Л. Б., Амирханова Ф. А., Смирнова М. Л.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 2.01.80 № 15хп-Д80; РЖХим, 1980, 9Г124.
897. *Соломатин В. Т., Оганесян Л. Б., Огарева М. Б., Ржавичев С. П.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий, Запорожье, 1975. М. 1975, с. 85.
898. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — В кн.: Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 2, с. 27.
899. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 2, с. 302.
900. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Харламова Л. И.* — В кн.: Повышение эффективности и качества контроля химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1978, с. 32.
901. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Яковлев П. Я.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 325.
902. *Судаков Ф. П., Твердова Н. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 3, с. 573.
903. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Бакалова Л. М.* — В кн.: Тез. докл. IV конференции по химии экстракции. Донецк, 1973, с. 200.
904. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н., Лапшина Л. А.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 11, с. 2197.
905. *Бакалова Л. М.* Определение молибдена в металлах, сталях и сплавах методом потенциометрического титрования в неводных растворах: Дис. . . канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. Машинопись.
906. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Бакалова Л. М.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1974, № 3, с. 121.
907. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 8, с. 915.
908. *Соломатин В. Т., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н., Яковлев П. Я.* — Там же, с. 937.
909. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — Там же, № 9, с. 1046.
910. *Соломатин В. Т., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н.* — В кн.: Оптические методы контроля динамического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1974, с. 87.
911. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н., Ржавичев С. П.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1975, № 4, с. 108.
912. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 114.
913. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Лапшина Л. А.* — В кн.: Унификация и стандартизация методов анализа химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 140.
914. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1976, № 3, с. 18.
915. А. с. 583395 (СССР) / Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Артемова Т. Н. Заявл. 25.03.75. Оpubл. в Б. И., 1977, № 4.
916. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Малинина Р. Д., Лапшина Л. А.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1978, № 6, с. 30.
917. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Малинина Р. Д.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1979, № 8, с. 44.
918. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Рыбина Т. Ф.* — В кн.: Новые методы инструментального анализа материалов. М.: Металлургия, 1979, с. 75; РЖХим, 1979, 11Г126.
919. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 489.
920. А. с. 497242 (СССР) / Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н. Заявл. 6.07.73; Оpubл. в Б. И., 1975, № 48.
921. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 5, с. 529.
922. *Ржавичев С. П., Капалн Б. Я., Соломатин В. Т.* — Там же, 1978, т. 44, № 1, с. 4.
923. *Ржавичев С. П., Соломатин В. Т., Ермолаева Т. Н.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 31.03.80, № 310хп-Д80; РЖХим, 1980, 14Г111.
924. *Лапшина Л. А., Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1975, с. 93; РЖХим, 1975, 13Г117.
925. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 48; РЖХим, 1976, 13Г160.
926. *Соломатин В. Т.* — В кн.: Методы установления химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТИ, 1973, с. 118.
927. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Ржавичев С. П.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 10, с. 1981.
928. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 9, с. 1044.
929. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 9, с. 1742.
930. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — Там же. 1976, т. 31, № 12, с. 2345.

931. Балусов В. А., Соломатин В. Т., Губин С. П. — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII респ. науч.-техн. конф. Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 64.
932. Kratochvil B., Quirk P. F. — Anal. Chem., 1970, vol. 42, N 4, p. 1970.
933. Соломатин В. Т., Бусев А. И., Артемова Т. И. — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1973, № 2, с. 104.
934. Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А. — ЖАХ, 1978, т. 33, № 12, с. 2328.
935. Соломатин В. Т., Лапшина Л. А. — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 124; РЖХим, 1976, 14Г147.
936. Соломатин В. Т., Балусов В. А., Ржавичев С. П., Ключкова В. Г. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 10, с. 1472.
937. Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Харламова Л. И. — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1976, № 3, с. 20.
938. Кричская А. М., Соломатин В. Т., Голубятников Ю. А. — Зав. лаб., 1977, т. 43, № 11, с. 1315.
939. Кричская А. М., Соломатин В. Т. — В кн.: Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1977, с. 62.
940. Ключкова В. Г., Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Игнатов В. И. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 5, с. 677.
941. Соломатин В. Т., Игнатов В. И., Ржавичев С. П. — ЖАХ, 1977, т. 32, № 5, с. 948.
942. Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А. — Там же, 1979, т. 34, № 8, с. 1544.
943. Соломатин В. Т., Балусов В. А., Козина Г. В. — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 9, с. 1060.
944. Соломатин В. Т. — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII респ. науч.-техн. конф.: Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 64.
945. Балусов В. А., Соломатин В. Т., Губин С. П. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979, № 4, с. 921.
946. Aly M. M. — Anal. chem. acta, 1979, vol. 106, N 2, p. 379.
947. А. с. 550568 (СССР) / Златкин В. И., Маковский А. Н., Краснов А. Г. и др. Заявл. 8.08.75; Опубл. в Б. И., 1977, № 10.
948. Соломатин В. Т. — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII colloquium центральных заводских лабораторий, Запорожье, 1975. М., 1975, с. 21.
949. Franz H. — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 235.
950. Franz H. — Ibid., S. 427.
951. Franz H. — Naturwissenschaften, 1967, Bd. 45, S. 339.
952. Mann L. T., Jr. — J. Labelled Compounds, 1967, vol. 3, p. 87.
953. Franz H. — Histochemie, 1968, Bd. 12, S. 230.
954. Mohr J., Franz H., Bergmann P. — In: Antigen-Antibody React. Contrib. Symp. Immunol., 4th., 1970 (Publ. 1971), p. 64; C. A., 1973, vol. 78, 27747.
955. Franz H., Wildfuehr W. — Ztschr. Immunitätsforsch., Exp. und Klin. Immunol., 1971, Bd. 142, S. 334.
956. Gill T. J., Mann L. T., Jr. — J. Immunol., 1966, vol. 96, N 5, p. 906.
957. Falk H., Peterlik M., Schögl K. — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, N 3, S. 787.
958. Peterlik M. — Ibid., 1967, Bd. 98, N 5, S. 2133.
959. Bergmann P., Lorenz C. — Ztschr. Chem., 1972, Bd. 12, N 4, S. 138.
960. Bergmann P. — Acta biol. et med. ger. Zeit. funk. Biowissenschaft., 1973, Bd. 30, N 3, S. 441.
961. Allen D. E., Perrin D. D. — J. Histochem. and Cytochem., 1974, vol. 22, N 10, p. 919.
962. Heydenhauss D., Jaenecke G., Schubert H. — Ztschr. Chem., 1973, Bd. 13, N 8, S. 295.
963. Cais M., Slovin E., Snarsky L. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 160, N 1, p. 223.
964. Hoffmann K., Riesselmann B., Wenzel M. — J. Liebigs Ann. Chem., 1980, N 8, S. 1181.
965. Cuignet E., Sergheraert C., Tartar A., Dautrevaux M. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 195, N 3, p. 325.
966. Cais M., Dani S., Aden Y. et al. — Nature, 1977, vol. 270, N 5637, p. 534.
967. Micheel B., Bierwolf D., Bandt A. et al. — In: Antigen-Antibody React., Contrib. Symp. Immunol., 4th., 1970 (Publ. 1971), p. 72; C. A., 1973, vol. 78, 27681.
968. Carpenter C. B., Gill T. J., Mann L. T., Jr. — J. Immunol., 1967, vol. 98, N 2, p. 236.
969. Crichton R. R. — In: Oxygen Free Radicals and Tissue Damage: Symp., London, 1978. Amsterdam etc., 1979, p. 57. Discuss., p. 72.
970. Franz H., Titze I. — Ztschr. Chem., 1969, Bd. 9, N 8, S. 305.
971. Epton R., Hobson M. E., Marr G. — J. Organometal. Chem. 1977, vol. 134, N 2, p. C23.
972. Epton R., Hobson M. E., Marr G. — Ibid., 1978, vol. 149, N 2, p. 231.
973. Ratajczak A., Miskiewicz B. — Chem. Ind., 1976, N 20, S. 902.
974. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Рейтов О. А. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1376.
975. De Belder A. N., Bourne E. J., Pridham J. B. — J. Chem. Soc., 1961, N 10, p. 4464.

976. Czarniecki M. F., Breslow R. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 24, p. 7771.
977. Trainor G. L., Breslow R. — Ibid., 1981, vol. 103, N 1, p. 154.
978. Siegel B., Breslow R. — Ibid., 1975, vol. 97, N 23, p. 6869.
979. Jonson R. A., Murray H. C. — Chem. Commun., 1971, N 16, p. 989.
980. Hanzlik R. P., Soine P., Soine W. N. — J. Med. Chem., 1979, vol. 22, N 4, p. 424.
981. Vree T. V., Henderson P. T., Van Rossum J. M., Doucas P. H. — Xenobiotica, 1973, vol. 3, p. 23.
982. Hanzlik R. P., Kishore V., Tessel R. E. — Ibid., 1978, vol. 8, N 12, p. 753.
983. Einarsson R., Walker L., Zeppezauer M. — Chem. scr., 1972, vol. 2, N 2, p. 84.
984. Adam M. J., Hall L. D. — Chem. Commun., 1979, N 19, p. 865.
985. Adam M. J., Hall L. D. — Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, N 12, p. 1188.
986. Schneider M., Wenzel M. — J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1981, vol. 18, N 3, p. 293.
987. Collins P. M., Overend W. G., Rayner B. A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II, 1973, p. 310.
988. Watanabe K.-i., Kawaguchi R., Kato H. — Chem. Letters, 1978, N 3, p. 255.
989. Ekemark A., Shagius K. — Acta chem. scand., 1962, vol. 16, p. 1136.
990. Dratz A. F., Coberly J. C., Goldstein J. H. — J. Nucl. Med., 1964, vol. 5, p. 40.
991. Goldberg L., Martin L. E. — Life Sciences, 1964, vol. 3, N 12, p. 1465.
992. Wenzel M., Nipper E., Klose W. — J. Nucl. Med., 1977, vol. 18, N 4, p. 367.
993. Yeary R. A. — Toxicol. and Appl. Pharmacol., 1969, vol. 15, p. 666.
994. Madinaveitia J. L. — Brit. J. Pharmacol., 1965, vol. 24, p. 352.
995. Hanzlik R. P., Soine W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 4, p. 1290.
996. Шугаев Б. Б., Буткина А. В. — В кн.: Токсикология и гигиена продуктов нефтехимических производств. Ярославль: Яросл. мед. ин-т, 1972, с. 224; РЖХим, 1973, 8И630.
997. Kalish R., Steppe T., Walser A. — J. Med. Chem., 1975, vol. 18, N 2, p. 222.
998. Pat. 183387 (СССР); РЖХим., 1981, 13033П.
999. Краснов В. П., Шапшмурина А. А., Алексеева Л. В. — Химико-фармацевтический журн., 1980, № 10, с. 45.
1000. Яценко Г. Н., Шапшмурина А. А., Аношина Г. М. и др. — Там же, 1978, № 10, с. 68.
1001. Tiorina V. J., Dubois R. J. — J. Med. Chem., 1978, vol. 21, N 4, p. 393.
1002. Epton R., Marr G., Rogers G. K. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, N 1, p. 93.
1003. Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.
1004. Pat. 828965 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 15402.
1005. Pat. 841710 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1961, vol. 55, 25173.
1006. Pat. 858078 (Gr. Brit.), 1961; Abridgments of Specifications, 1961, IV(b), p. 488.
1007. Pat. 861834 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 16565.
1008. Pat. 869058 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 3516.
1009. Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.
1010. Pat. 870949 (Gr. Brit.), 1961; РЖХим, 1962, 6Л268.
1011. Pat. 1116663 (BRD), 1962; Abridgments of Specifications, 1961, N 45, p. 3119.
1012. Pat. 1150077 (BRD), 1963; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 2273.
1013. Pat. 1161560 (BRD), 1964; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1964, Bd. 10, N 4, S. 206.
1014. Pat. 1163821 (BRD), 1964; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1964, Bd. 10, N 9, S. 590.
1015. Pat. 2453977 (BRD), 1975; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1975, Bd. 1, N 22, S. 1551.
1016. Pat. 1282541 (France), 1961; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1962, N 4, p. 956.
1017. Pat. 1305312 (France), 1962; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 974.
1018. Pat. 1315004 (France), 1962; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 1990.
1019. Pat. 1422006 (France), 1965; Organometal. Compounds, 1966, vol. 9, p. 65.
1020. Pat. 1422007 (France), 1965; Organometal. Compounds, 1966, vol. 9, p. 64.
1021. Pat. 2251318 (France), 1975; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1975, N 29.
1022. Pat. 370780 (Schweiz.), 1963; Официальный бюллетень патентного ведомства Швейцарии, 1963, № 14, с. 357.
1023. Pat. 379690 (Schweiz.), 1964; Organometal. Compounds, 1964, vol. 5, p. 1648.
1024. Pat. 382730 (Schweiz.), 1964; Organometal. Compounds, 1965, vol. 6, p. 1126.
1025. Pat. 3035978 (USA), 1962; цит. по [8а, p. 250].
1026. Pat. 3036106 (USA), 1962; цит. по [8а, p. 245].
1027. Pat. 3078291 (USA), 1963; цит. по [8а, p. 244].
1028. Pat. 3099669 (USA), 1963; цит. по [8а, p. 247].
1029. Pat. 3108128 (USA), 1963; цит. по [8а, p. 243].
1030. Pat. 3109852 (USA), 1963; цит. по [8а, p. 248].
1031. Pat. 3673232 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 8Н118П.
1032. Pat. 3960911 (USA), 1974; Organometal. Compounds, 1976, vol. 29, p. 1826.
1033. Pat. 3966783 (USA), 1976; Officiel Gazette, 1976, vol. 947, N 5, p. 2300.
1034. Pat. 2742201 (BRD); C. A., 1979, vol. 91, 57182.
1035. Pat. 2352825 (France).
1036. Pat. 1618229 (BRD); Organometal. Compounds, 1971, vol. 18, N 7, 3457.
1037. Pat. 3417118 (USA); C. A., 1969, vol. 70, 96962.

1038. Pat. 3420865 (USA); C. A., 1969, vol. 70, 96961.
1039. Pat. 3557143 (USA); C. A., 1971, vol. 75, 6111.
1040. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Abridgments of Specifications, на рус. яз., C2, XI—27, 8.
1041. Pat. 3377248 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 96878.
1042. Pat. 3408376 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 4Н491П.
1043. Pat. 3415859 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78158.
1044. Pat. 1568339 (BRD), 1970; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1970, Bd. 1, N 7, S. 545.
1045. Pat. 3382267 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59378.
1046. Pat. 3952036 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 30129П.
1047. Edwards J. A., Ursillo R. C., Hoke J. E. — J. Haematol., 1974, vol. 28, p. 445.
1048. Osman A. M., El-Maghraby M. A., Hassan K. M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, N 7, p. 2226.
1049. Pat. 1477331 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 6062П.
1050. Pat. 7600250 (Neth.); C. A., 1977, vol. 86, 111186.
1051. Pat. 1476300 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 2Н173П.
1052. Pat. 2352826 (France).
1053. Филатов А. Н., Андрианова И. Г. — Химико-фармацевтический журн., 1970, т. 4, с. 45.
1054. Несмеянов А. Н., Богомолова Л. Г., Андрианова И. Г. и др. — Там же, 1972, т. 6, № 4, с. 61.
1055. А. с. 400597 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. и др. Заявл. 30.03.70; Опубл. в Б. И., 1973, № 40.
1056. А. с. 179309 (СССР) / Палицын Н. П., Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. Заявл. 3.11.64; Опубл. в Б. И., 1966, № 5.
1057. Pat. 2107657 (BRD), 1972; C. A., 1972, vol. 77, 152358.
1058. Pat. 1320046 (Gr. Brit.), 1973; C. A., 1973, vol. 79, 78966.
1059. Pat. 550828 (Schweiz.), 1971; Официальный бюллетень патентного ведомства Швейцарии, 1974, № 10, 446.
1060. Pat. 2128074 (France), 1972; Bulletine Officiel de la Propriété Industrielle, 1972, N 47, 27319.
1061. Pat. 3957841 (USA), 1976; Organometal. Compounds, 1976, vol. 29, p. 1277.
1062. Pat. 3984567 (USA), 1976; Official Gazette, 1976, vol. 951, p. 330.
1063. Pat. 3996377 (USA), 1976; Official Gazette, 1976, vol. 953, p. 349.
1064. Pat. 3265689 (USA), 1966; C. A., 1966, vol. 65, 13764.
1065. Pat. 1235925 (BRD), 1967; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1967, N 10, S. 750.
1066. Pat. 1040038 (Gr. Brit.), 1966; Abridgments of Specifications, 1966, vol. C2, p. 414.
1067. Loev B., Flores M. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3595.
1068. Elecko P., Foltinova P., Salisova M. et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94.
1069. Гвердцители И. М., Ломсадзе Б. А., Асатиани Л. П., Царцидзе М. А. — Тр. Тбилис. гос. ун-та. Сер. хим. и биол., 1981, т. 219, с. 63.
1070. Миндиашвили Дж. Ш., Асатиани Л. П., Ломсадзе Б. А., Царцидзе М. А. — Сообщ. АН СССР, 1980, т. 99, № 2, с. 465.
1071. Pat. 1470210 (Gr. Brit.); C. A., 1977, vol. 87, 135313.
1072. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 85, N 2, p. C23.
1073. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — Ibid., 1976, vol. 107, N 3, p. 351.
1074. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — Ibid., 1976, vol. 122, N 3, p. C49.
1075. Edwards E. I., Epton R., Marr G. — Ibid., 1979, vol. 168, N 2, p. 259.
1076. Epton R., Marr G., Rogers G. K. — Ibid., 1976, vol. 110, N 2, p. C42.
1077. Ташук К. Г., Витталь Э. Э. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, № 10, с. 1527.
1078. Яценко Г. Н., Шашмурина А. А., Петров Л. А., Латон Н. И. — ЖОХ, 1976, т. 46, № 11, с. 2631.
1079. А. с. 449915 (СССР) / Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насридинов Т. Ю. Заявл. 22.11.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 42.
1080. De Belder A. N., Vuorine E. J., Pridham J. B. — J. Chem. Soc., 1964, N 12, p. 5486.
1081. Годовиков Н. Н., Вильчевская В. Д., Сюндюкова В. Х., Крылова А. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 8, с. 1862.
1082. Pat. 3511858 (USA), 1970; C. A., 1970, vol. 73, 55023.
1083. Pat. 3558780 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 74, 86816.
1084. Pat. 2849469 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4298.
1083. Pat. 3387009 (USA), 1968; цит. по [8а, p. 169]. Pat. 3557143 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 75, 6111.
1086. Pat. 3322793 (USA), 1967; C. A., 1967, vol. 67, 64546.
1087. Pat. 2816904 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
1088. Pat. 2875223 (USA), 1959; цит. по [8а, p. 259].
1089. Rorr F. D., Moynahan E. B. — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, p. 1020.
1090. Боев В. Н., Волянский Ю. Л. — Хим.-фармацевт. журн., 1977, № 12, с. 39.
1091. Pat. 4120957 (USA); РЖХим, 1979, 120407П.
1092. Elecko P., Foltinova P., Salisová M. et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, N 1, s. 94.

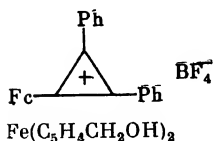
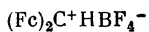
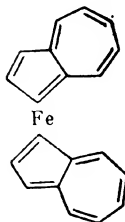
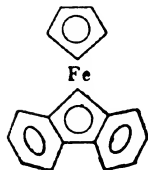
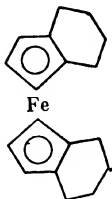
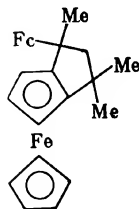
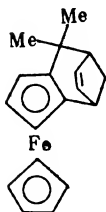
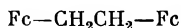
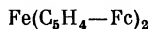
1093. Toma S., Fultinová P., Zikova E. — Acta Fac. Rerum Nat. Univ. comen. Chim., 1977, vol. 25, p. 9.
1094. Pat. 2711546 (BRD); РЖХим, 1979, 190381П.
1095. Pat. 2543999 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 67314.
1096. Pat. 2553786 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 67316.
1097. Pat. 2553787 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 168204.
1098. Pat. 2702628 (BRD); РЖХим, 1979, 11J1221П.
1099. Pat. 2815930 (BRD); C. A., 1979, vol. 92, 21467.
1100. Marquarding D., Klusacek H., Gokel G. et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 360.
1101. Marquarding D., Hoffman P., Heitzer H., Ugi I. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 1969.
1102. Battele L. F., Bau R., Gokel G. W. et al. — Ibid., 1973, vol. 95, p. 482.
1103. Gudrun G., Diss. Naturwiss., München, 1974; РЖХим, 1976, 7E138.
1104. Von Lychlinski H., Ugi I., Marquarding D. — Angew. Chem., 1974, Bd. 86, S. 517.
1105. Urban R., Eberle G., Marquarding D. et al. — Ibid. 1976, Bd. 88, S. 644.
1106. Gieren A., Dederer B., Gerge G. et al. — Tetrahedron Letters, 1977, N 18, p. 1503.
1107. Urban R., Ugi I. — Angew. Chem., 1975, Bd. 87, N 2, S. 67.
1108. Eberle G., Lagerlund I., Ugi I., Urban R. — Tetrahedron, 1978, vol. 34, N 7, p. 977.
1109. Stüber S., Ugi I. — Synthesis, 1973, N 5, p. 309.
1110. Eberle G., Ugi I. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, N 15, S. 509.
1111. Eberle G. Diss., Naturwiss. Fachbereich. Chem., Biol. und Geowiss. Techn. Univ. München, 1977; РЖХим, 1978, 24E131Д.
1112. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
1113. Dyagileva L. M., Mar'in V. P., Tsyaganova E. I., Razuvaev G. A. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 175, N 1, p. 63.
1114. Андреев Б. Я., Дягилева Л. М., Феклисов Г. И. — ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1348.
1115. Дягилева Л. М., Андреев Б. Я., Феклисов Г. И. — В кн.: V Международный конгресс по химии металлоорганических соединений, Москва: Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т. 2, с. 385.
1116. Pat. 3493738 (USA), 1970; C. A., 1970, vol. 72, 80953.
1117. Бондарь А. Д., Розен А. А. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 495.
1118. Yajima S., Omori M. — Chem. Letters, 1972, p. 843.
1119. Kammerer R., Nakamizo M., Walker P. L., Jr. — Carbon, 1974, vol. 12, p. 281.
1120. Omori M., Hirai T., Yajima S. — Ibid., p. 474.
1121. Jenkins B. G., Walker P. L., Jr. — Ibid., 1976, vol. 14, p. 7.
1122. Yajima S., Omori M. — Nature, 1977, vol. 267, N 5614, p. 823.
1123. Omori M., Yajima S. — J. Mater. Sci., 1979, vol. 14, N 11, p. 2537.
1124. Ядзима С. — Дзайре каракү, 1977, т. 14, № 6, с. 335.
1125. Omori M., Hirai T., Yajima S. — Bull. Chem. Soc., Jap., 1978, vol. 51, N 4, p. 1104.
1126. Mullay L. N., Collins D. W., Thompson A. W., Walker P. L., Jr. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 178, N 1, p. 217.
1127. Omori M., Nagashima K., Yajima S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, N 5, p. 1157.
1128. Otani S., Oya A. — Tanso, 1974, N 79, p. 111.
1129. Oi S., Yamada Y., Honda H. — Ibid., 1974, N 77, p. 61.
1130. Oi S., Yamada Y., Honda H. — Ibid., 1976, N 85, p. 47.
1131. Pat. 3833402 (USA), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 60574.
1132. Engelking P. C. — Chem. Phys. Letters, 1980, vol. 74, N 2, p. 207.
1133. Naumann D., Riedel S. — Kernenergie, 1959, vol. 2, N 12, p. 1122.
1134. Korpciewicz M., Kotlicki A. — In: Proc. Intern. Conf. Mössbauer Spectrosc. Bucharest, 1977, vol. 1, p. 87; РЖХим, 1978, 17B1598.
1135. Корпцевич М., Коцлики А. — Solid State Commun., 1978, vol. 27, N 12, p. 1409.
1136. Arakawa K., Sawatani T., Ochi H. — Нихон киндзоку гаккайси, 1974, т. 38, № 12, с. 1129. РЖХим, 1975, 14B6.
1137. Митрохин С. В., Фелин М. Г., Семененко К. Н. — Вест. МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 3, с. 340.
1138. Pat. 50-33998 (Jap.) 1975; РЖХим, 1977, 1J144П.
1139. Pat. 3914515 (USA), 1975; Organometal. Compounds, 1976, vol. 28, p. 635.
1140. Pat. 3885076 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 8H329П.
1141. Pat. 2421974 (BRD); C. A., 1975, vol. 82, 87868.
1142. Pat. 3833396 (USA); РЖХим, 1975, 15П338П.
1143. Allen D. M. — J. Photogr. Sci., 1976, vol. 24, N 2, p. 61.
1144. Pat. 6504126 (Neth.); C. A., 1966, vol. 64, 10642.
1145. Pat. 6508274 (Neth.); C. A., 1966, vol. 64, 18787.
1146. Pat. 3847607 (USA); РЖХим, 1975, 18H374П.
1147. Pat. 74-88530 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 148509.
1148. Pat. 1198640 (Gr. Brit.); Organometal. Compounds, 1970, vol. 17, N 3, 1024.
1149. Pat. 1521956 (France); Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1968, N 16, 5655.
1150. Pat. 1289737 (BRD); РЖХим, 1970, 19H656П.
1151. Pat. 1289738 (BRD); РЖХим, 1970, 19H655П.

1152. Pat. 78-29118 (Яп.); С. А., 1978, vol. 89, 120887.
1153. Pat. 78-53313 (Яп.); С. А., 1979, vol. 90, 64425.
1154. *Vannikov A. V., Zver'kov V. A., Balabanova L. V. et al.* — In: Pap. 2nd Intern. Symp. Model Invest. Photogr. Process and New Photoregist. Syst. Varna, 1980. Prepr. 2, p. 143; РЖХим, 1981, 19Н245.
1155. *Несмеянов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А.* и др. — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 121.
1156. А. с. 603940 (СССР) / Нефедов В. А. Заявл. 9.06.75; Оpubл. в Б. И., 1978, № 15.
1157. Pat. 73-81522 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 151183.
1158. Pat. 74-01224 (Яп.); С. А., 1974, vol. 81, 8386.
1159. Pat. 74-05640 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 151151.
1160. *Несмеянов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А.* и др. — В кн.: 3-я Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотограф. процессам, 1980. Вильнюс, 1980, с. 157; РЖХим, 1980, 21Б1341.
1161. Pat. 1095568 (Gr. Brit.); *Organometal. Compounds*, 1968, vol. 12, 346.
1162. Pat. 3490907 (USA).
1163. Pat. 68-24724 (Яп.); *Derwent Japanese*, 1968, vol. 7, N 43, p. 3.
1164. Pat. 73-81522 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 151183.
1165. Pat. 76-53818 (Яп.); С. А., 1977, vol. 86, 134099.
1166. Pat. 53-129263 (Яп.); РЖХим, 1980, 8Т388П.
1167. *Нефедов В. А., Беспалов Б. П., Титов В. В.* — ЖОХ, 1974, т. 10, № 7, с. 1553.
1168. Pat. 1361470 (France); С. А., 1965, vol. 63, 13461.
1169. Pat. 1056786 (Gr. Brit.); *Organometal. Compounds*, 1967, vol. 10, 720.
1170. Pat. 3335008 (USA); РЖХим, 1975, 18Н363П.
1171. Pat. 1495529 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 13Н350П.
1172. Pat. 73-69510 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 32508.
1173. Pat. 49-49501 (Яп.); РЖХим, 1975, 21Н301П.
1174. Pat. 73-79618 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 65494.
1175. Pat. 73-79618 (Яп.); С. А., 1974, vol. 80, 65494.
1176. Pat. 3711280 (USA); С. А., 1973, vol. 78, 78142.
1177. Pat. 74-87330 (Яп.); С. А., 1975, vol. 82, 105212.
1178. Pat. 74-123017 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 35753.
1179. Pat. 74-123018 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 35754.
1180. Pat. 74-123019 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 35755.
1181. Pat. 51-33725 (Яп.); РЖХим, 1977, 10Н303П.
1182. Pat. 51-37775 (Яп.); РЖХим, 1977, 16Н318П.
1183. Pat. 74-93018 (Яп.); С. А., 1975, vol. 82, 163013.
1184. Pat. 74-123036 (Яп.); С. А., 1975, vol. 82, 163033.
1185. Pat. 74-125459 (Яп.); С. А., 1975, vol. 83, 19046.
1186. Pat. 3577238 (USA); С. А., 1971, vol. 75, 50436.
1187. Pat. 3751247 (USA); *Official Gazette*, 1973, vol. 913, N 1, p. 276.
1188. Pat. 1340499 (Gr. Brit.); РЖХим, 1974, 22Н781П.
1189. Pat. 74-133445 (Яп.); С. А., 1975, vol. 82, 171943.
1190. Pat. 6607383 (Neth.); С. А., 1967, vol. 66, 60697.
1191. Pat. 76-102627 (Яп.); С. А., 1977, vol. 86, 148808.
1192. Pat. 76-17428 (Яп.); С. А., 1977, vol. 86, 113726.
1193. Pat. 77-42294 (Яп.); С. А., 1977, vol. 87, 69375.
1194. *Федоров В. Е., Сазонова В. А., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 613.
1195. Pat. 77-117616 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 144343.
1196. Pat. 77-146216 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201075.
1197. Pat. 77-146218 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201077.
1198. Pat. 77-146219 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201078.
1199. Pat. 77-146220 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201079.
1200. Pat. 77-146223 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201074.
1201. Pat. 77-146224 (Яп.); С. А., 1978, vol. 88, 201073.
1202. Pat. 3035074 (USA); С. А., 1962, vol. 57, 13806.
1203. Pat. 2900401 (USA); РЖХим, 1960, 82047П.
1204. А. с. 176923 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю.; Оpubл. в Б. И., 1965, № 24.
1205. А. с. 183768 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Заявл. 19.3.65; Оpubл. в Б. И., 1966, № 14.
1206. А. с. 184879 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Заявл. 2.12.64; Оpubл. в Б. И., 1966, № 16.
1207. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 5, с. 938.
1208. А. с. 608821 (СССР) / Воложин А. И., Чернышев В. П., Зернов П. Н. и др. Заявл. 23.06.75; Оpubл. в Б. И., 1978, № 20.
1209. А. с. 605818 (СССР) / Каленников Е. А., Царикевич Л. Г. Заявл. 17.05.76; Оpubл. в Б. И., 1978, № 17.

1210. А. с. 761514 (СССР) / Юферова И. Б., Быховская И. С., Князькина М. А. и др. Заявл. 17.01.78; Оpubл. в Б. И., 1980, № 33.
1211. Treibs A., Zimmer-Galler R. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2539.
1212. Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
1213. Титов А. И., Лисицына Е. С., Шелетова М. Р. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
1214. Ушенко И. К. — В кн.: Научные работы профессорско-преподавательского состава и аспирантов. Киев: Торгово-эконом. ин-т, 1969, вып. 4, с. 258.
1215. Osmas A. M., Hassan K. M., Khalil L. H., Turin V. D. — J. Appl. Chem. and Bio-technol., 1976, vol. 26, N 2, p. 71.
1216. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Мачус Ф. Ф. и др. — В кн.: Мономеры и полупродукты нефтехимического синтеза / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина. Вып. 72, М., 1967, с. 46.
1217. А. с. 203126 (СССР) / Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Курашева И. Д. и др. Заявл. 4.05.66; Оpubл. в Б. И., 1967, № 20.
1218. Крылов И. Ф., Богаткин Г. К., Вишнякова Т. П., Власова И. Д. — В кн.: Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья: Науч.-техн. сб. 1975, № 4, с. 1; РЖХим, 1975, 16П280.
1219. Pat. 74-120880 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 126142.
1220. А. с. 429072 (СССР) / Василенок Ю. И., Коноплев Б. А., Лагунова В. Н. и др. Заявл. 9.06.72; Оpubл. в Б. И., 1974, № 19.
1221. Василенок Ю. И., Коноплев Б. А., Лагунова В. Н. и др. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 1, с. 42.
1222. Pat. 2947769 (USA), 1960; Official Gazette, 1960, vol. 757, p. 217.
1223. А. с. 396310 (СССР) / Коршак В. В., Джаши Л. В., Сосин С. Л. и др. Заявл. 15.11.71; Оpubл. в Б. И., 1973, № 36.
1224. Карапетян Н. Г., Любимова А. Н., Тарханян А. О. и др. — Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 346.
1225. Wilson J. M., Harden R., Phillips J. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Letters, 1977, vol. 34, N 10, p. 237.
1226. Malthe J., Billard J. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1976, vol. 34, N 5, p. 117.
1227. Goldanskii V. I., Kevdin O. P., Kivrina N. K. et al. — Ibid., 1973, vol. 24, N 3—4, p. 239.
1228. Detjen R. E., Uhrich D. L. — Mössbauer Eff. Methodol., 1974, vol. 9, p. 113; С. А., 1977, vol. 86, 149043.
1229. Aimiuvu V. O. — Diss. Abst. Intern. B, 1976, vol. 37, N 5, p. 1976; С. А., 1977, vol. 86, 63086.
1230. Aimiuvu V. O., Uhrich D. L. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, vol. 43, N 3—4, p. 295.
1231. Гольданский В. И., Кевдин О. П., Киврина Н. К. и др. — В кн.: Сб. докл. 2-й Всесоюз. науч. конф. по жидким кристаллам, 1972. Иваново, 1973, с. 56; РЖХим, 1974, 13Б750.
1232. Pat. 2266541 (France); РЖХим, 1977, 14Н371П.
1233. Pat. 2514629 (BRD); С. А., 1975, vol. 84, 10951.
1234. Pat. 4066569 (USA); РЖХим, 1978, 16Н264П.
1235. Pat. 2656252 (BRD); С. А., 1977, vol. 87, 93584.
1236. Margerum J. D., Lim Houg Sup, Braatz O. P., Lackner A. M. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, vol. 38, N 1—4, p. 577.
1237. А. с. 566863 (СССР) / Шелепин И. В., Карпова Н. И., Барачевский В. А. Заявл. 15.11.74; Оpubл. в Б. И., 1977, № 28.
1238. Varabanov I. R., Gavrinn V. N., Zakharov Yu. I., Zatsepin G. T. — In: Neutrino-75. Proc. — IUPAC Conf. 1975, vol. 2, p. 395; С. А., 1977, vol. 87, 13234.
1239. Karny Z., Naaman R., Zare R. N. — Chem. Phys. Letters, 1978, vol. 59, N 1, p. 33.
1240. Сорокин Л. С., Адамчук В. К., Дмитриев А. Б. — Приборы и техника эксперимента, 1970, № 3, с. 216.
1241. Адамчук В. К., Дмитриев А. Б., Прудникова Г. В., Сорокин Л. С. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, № 2, с. 358.
1242. Shrivastava S. K., Ranade J. D., Srivastava A. P. — Phys. Letters, 1979, vol. A69, N 6, p. 465.
1243. Pat. 2248869 (BRD); С. А., 1974, vol. 81, 79469.
1244. Пономаренко В. И., Федоров Ю. В., Панфилова З. В. и др. — Защита металлов, 1980, т. 16, № 4, с. 456.
1245. Жук Б. Р., Хамылов В. К., Нестеров Б. А. — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 862.
1246. Ammeter J. H., Swalen J. D. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 2, p. 678.

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ, ДЛЯ КОТОРЫХ ОПРЕДЕЛЕНА КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Cr_2Fe	см. Введение
$\text{Cr}_2\text{Fe}^+\text{X}^-$	см. Введение
$\text{CrFeC}_5\text{H}_3\text{I}_{2-1,2}$	
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]^+\text{J}_3^-$	<i>Bals J. W., de Boer J. J., Bright G.</i> — Inorg. Chem. acta, 5, 605 (1971).
$(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{Fe}$	<i>Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Sal'nikova T. N.</i> et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 213.
$(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Fe}$	<i>Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Sal'nikova T. N.</i> et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 213.
$\text{CrFeC}_5\text{H}_2(t\text{-Bu})_3$	
$(t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Fe}$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131. <i>Калуский З. Л., Гусев А. И., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1972, т. 13, с. 950.
Fc—Ph	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$\text{Fc—C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$\text{Fc—C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$\text{Fc—C}_6\text{H}_4\text{Ph-}p$	<i>Allen F. H., Trotter J., Williston C. S.</i> — J. Chem. Soc., A, 1970, p. 907.
$\text{Fc—C}_6\text{H}_4\text{Ph-}o$	<i>Trotter J., Williston C. S.</i> — J. Chem. Soc., A, 1967, 1379.
$\text{Fc—C}_4\text{H}_3\text{N-}\alpha$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$\text{Fc—NC}_4\text{H}_4$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$\text{Fc—C}_4\text{H}_3\text{S-}\alpha$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4)_2$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. <i>Калуский З. Л., Стручков Ю. Т., Авоян Р. Л.</i> — Журн. структурн. химии, 1964, т. 5, с. 743. <i>Macdonald A. C., Trotter J.</i> — Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 872.
$(\text{ClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. 1966, т. 7, с. 131; <i>Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 475; 1965, т. 6, с. 745;
$(\text{EtC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2$	<i>Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599; <i>Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.</i> — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 104; 1966, т. 7, с. 283.



Калуский Э. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т. — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599; Калуский Э. Л., Стручков Ю. Т. — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 316.

Doyle J. R., Baenziger N. C., Davis R. L. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 101; РЖХим, 1974, 166499.

Cameron T. S., Maguire J. F., Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 49, p. C79; Cameron T. S., Maguire J. F. — Acta Crystallogr., 1974, vol. B30, p. 1357; РЖХим, 1974, 20Б387.

Horspool W. M., Iball J., Paferty M., Scrimgeour S. N. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, p. 401.

Trotter J. — Acta Crystallogr., 1958, vol. 11, p. 355.

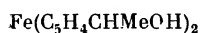
Johnson J. W., Treichel P. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 1427.

Churchill M. R., Wormald J. — Chem. Commun., 1968, p. 1033; Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 716.

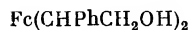
Lupan S., Kapon M., Cais M., Herbstein F. H. — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 1104.

Sime R. L., Sime R. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 892.

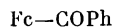
Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.



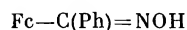
Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, p. 120.



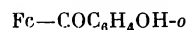
Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



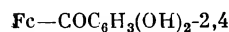
Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



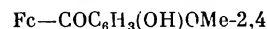
Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, 120.



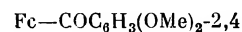
Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



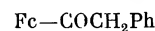
Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



Fischer D. W. — *Acta Crystallogr.*, 1964, vol. 17, p. 619.



Guepes E., Ilanic F. — *Cryst. Struct. Commun.*, 1975, vol. 4, p. 229; *C. A.*, 1975, vol. 83, 36167.



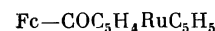
Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, 120.



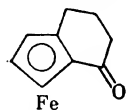
Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, 120.



Trotter J., Macdonald A. C. — *Acta crystallogr.*, 1966, vol. 21, p. 359.



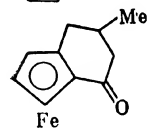
Small G. J., Trotter J. — *Canad. J. Chem.*, 1964, vol. 42, p. 1746.



Fleischer E. B., Hawkinson S. W. — *Acta crystallogr.*, 1967, vol. 22, p. 376.



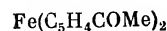
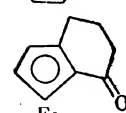
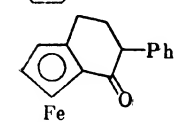
Lecomte C., Dusauroy Y., Broussier R. et al. — *Compt. rend.*, 1972, vol. 275, p. 1263; *РЖХим.*, 1973, 9Б482; *Lecomte C., Dusauroy Y., Protas J. et al.* — *Acta Crystallogr.*, 1973, vol. B29, p. 1504; *РЖХим.*, 1974, 2Б502.



Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, 120.



Dabard R., Weigel D. — *Bull. Soc. chim. France*, 1966, p. 390; *C. A.*, 1966, vol. 65, 120.

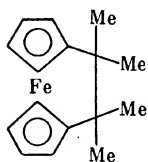


Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л. — *Кристаллография*, 1957, т. 2, с. 382; *Palenik G. J.* — *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 2424.

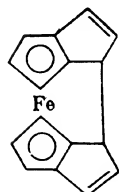


Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л. — *Кристаллография*, 1957, т. 2, с. 382.

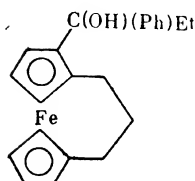
- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COPr})_2$
 $\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COPh}$
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COPh})_2$
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2$
 $(\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2$
 α -форма
 β -форма
 $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_3(\text{Me})\text{COOH}-1,3,$
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2$
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOMe})_2$
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2)_2$
 $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CHMeCOOH}$
 $\text{Fc}-\text{CHMeCH}_2\text{COOH}$
 $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CHPhCOOH}$
 $\text{Fc}-\text{CHPhCH}_2\text{COOH}$
 $\text{PhCH}_2\text{COC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOH}$
 $\text{EtC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_3(\text{Et})\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-1,2$
 $\text{EtC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_3(\text{Et})\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-1,3$
 $\text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 $\text{trans-Fc}-\text{CH}=\text{CHCN}$
 $\text{Fc}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$
 $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{NHCHO}$
 $[\text{Fc}-\text{CH}_2\text{NHMe}_2]_2^+[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CpFeC}_5\text{H}_3[\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p]\text{CHMeNMe}_2-1,2$
 $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2-\text{N}^+\langle\bigcirc\rangle\text{J}^-$
- Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382.
Calvarin G., Bouvaist J., Weigel D. — Compt. rend. C., 1969, vol. 268, p. 2288; *Calvarin G., Weigel D.* — Acta Crystallogr., 1971, vol. B27, p. 1253.
Стручков Ю. Т. — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 67; *Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382. *Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т. — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 921.
Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т. — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. *Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131. *Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A.* — J. Chem. Soc., A, 1967, p. 365.
Pallnik G. J. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 2744. *Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fischer D. W. — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Dabard R., Weigel D. — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Горовая Т. Э., Шкловер В. Е., Гусев А. И. и др. — Журн. структурн. химии, 1970, т. 11, с. 1087.
Krukons A. P., Silverman J., Yannoni N. F. — Acta Crystallogr., 1972, vol. B28, p. 987.
Hall L. H., Brown G. M. — Acta Crystallogr., 1971, vol. B27, p. 81.
Gibbons C. S., Trotter J. — J. Chem. Soc., A, 1971, p. 2659.
Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W. et al. — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 164.
Brown G. M., Hall L. H. — Acta Crystallogr., 1977, vol. B33, p. 876.



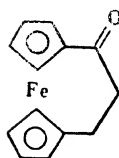
Laing M. B., Trueblood K. N. — Acta Crystallogr., 1965, vol. 19, p. 373.



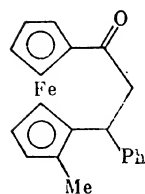
Churchill M. R., Lin K. G. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 2274.



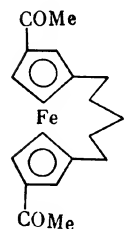
Lecomte C., Dusauroy Y., Moise C. et al. — Compt. rend. C, 1971, vol. 273, p. 952; РЖХим, 1972, 7Б571; *Lecomte C., Dusauroy Y., Protas J. et al.* — Acta Crystallogr., 1973, vol. B29, p. 488; РЖХим, 1973, 16Б512.



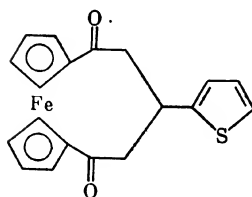
Jones N. D., Marsh R. E., Richards J. H. — Acta Crystallogr., 1965, vol. 19, p. 330.



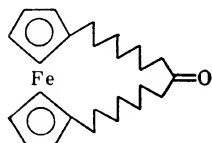
Lecomte C., Dusauroy Y., Protas J., Moise C. — Acta Crystallogr., 1973, vol. B29, p. 1127; С. А., 1973, vol. 79, 35905.



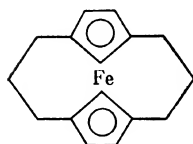
Сальникова Т. Н., Андрианов В. Г., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. — Координац. химия, 1977, т. 3, с. 939.



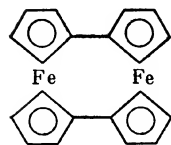
Guepes E. — Chem. zvěst., 1968, sv. 22, s. 381.



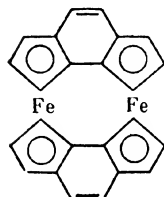
Сальникова Т. Н., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т. — Координац. химия, 1977, т. 3, с. 768.



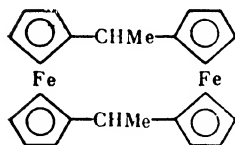
Paul I. C. — Chem. Commun., 1966, p. 377.



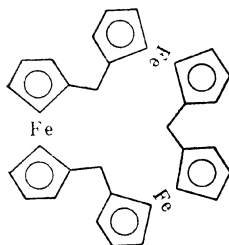
Churchill M. R., Wormald J. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1970.



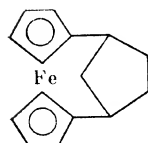
Gitany R., Paul I. C., Acton N., Katz T. J. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 2723.



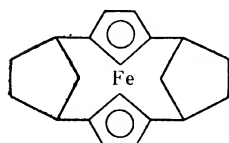
McKechnie J. S., Bersted B., Paul J. C., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. 29; McKechnie J. S., Maier C. A., Bersted B., Paul J. C. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., Pt II, 1973, p. 138.



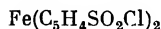
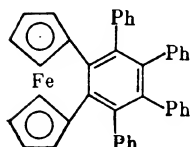
Lippard S. J., Martin G. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 7291.



Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 79.

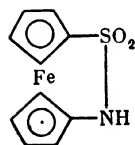


Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. 91; Astruc D., Dabard R., Martin M. et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 829. РЖХим, 1976, 18F354.

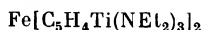
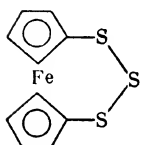


Yasufuku K., Aoki K., Yamazaki H. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 624.

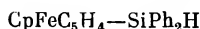
Старовский О. В., Стручков Ю. Т. — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1001; Журн. структурн. химии, 1964, т. 5, с. 257.



Abramovitch R. A., Atwood J. L., Good M. L., Lampert B. A. — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 3085.



Thewalt U., Schomburg D. — Ztschr. Naturforsch., 1975, Bd. 30B, S. 536.



Paton W. F., Corey E. R., Corey J. Y. et al. — Acta Crystallogr., 1977, vol. B33, p. 268.



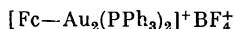
Ken Hirotsu, Taiichi Higuchi, Akira Shimada — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1557.



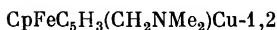
Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. и др. — Координац. химия, 1975, т. 1, с. 1144.



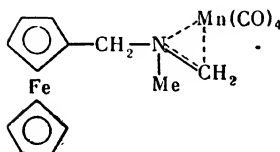
Atwood J. L., Shoemaker A. L. — Chem. Commun., 1976, p. 536.



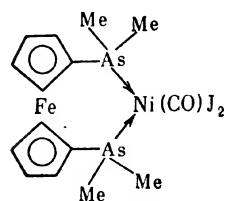
Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaja E. R. — Chem. Commun., 1973, p. 338; Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. Р. — Журн. структурн. химии, 1974, т. 15, с. 74.



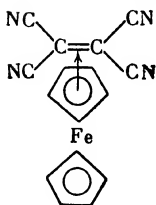
Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 137, p. 217.



Crawford S. S., Knobler C. B., Kaesz N. D. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3201.



Pierpont C. G., Eisenberg R. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 828.



Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4540.

- $(C_5H_5FeC_5H_4)_3CH \cdot (C_4H_7O)$
 $Cp_2Fe^+(13,4 \text{ FeOCl})$
 $CpFeC_5H_4CH=C(NO_2)COOEt$
 $(C_5Me_5)_2Fe$
 $(CpFeC_5H_4)_4B$
 $CpFeC_5H_4CPh=CHPh$
 $Cp_2Ti(\eta-C_5H_4FeCp)_2$
 $Cp_2Fe^+FeCl_4^-$
 $4-[(\eta^5-Cp)Fe(\eta^5-C_5H_4)]-2,3,7,8-$
 $Me_4C_4B_8H_7$
 $Fe_2C^+HBF_4^-$
транс-1-Ферроценил-2-*n*-метоксифе-
 нилциклопропан
 [1]Ферроценофан
 [2]Ферроценофан
 (1,1'-Ферроцендиил)дифенилсилан
 (1,1'-Ферроцендиил)дифенилгерман
 (1,1'-Ферроцендиил)фенилфосфин
 [4]Ферроценофан-1-он
 1,1',2,2',4,4'-*трис*-(Триметилен)фер-
 роцен
 1,1',2,2',3,4,4',5-*тетракис*-
 (Триметилен)ферроцен
 1,1',2,2',3,3',4,5,4',5-*пентакис*-(Три-
 метилен)ферроцен
 [4](1,1'),[4](3,3'),[4](5,5'),[3](4,4')-
 Ферроценофан
 1,3-Дитиа-2-селена[3]ферроценофан
 2,2',5,5'-Тетраметил-1,1'-диарсафер-
 роцен
 Декаметилферроцен-7,7,8,8-тетра-
 циано-*n*-хинодиметан
 [3]Ферроценофан-*бис*-(7,7,8,8-тетра-
 циано-*n*-хинодиметан
Hanic F., Sevcik J., McGandy E. L. — Chem.
 zvěst., 1970, sv. 24, s. 81.
Stahl H. — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1980,
 vol. 16, N 5, p. 271.
Skrzypczak E., Hoser A., Grzesiak E., Kaluski L. —
 Acta Crystallogr., 1980, vol. B36, N 4, p. 934.
Almenningen A., Haaland A., Samdal S. et al. —
 J. Organometal. Chem., 1979, vol. 173, N 3, p. 293.
Cowan D. O., Shu P., Hedberg F. J. et al. —
 J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, N 5, p. 1304.
*Cardin Ch. J., Crawford W., Watts W. E., Hat-
 taway B. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979,
 N 6, p. 970.
*Zakharov L. N., Struchkov Yu. T., Sharutin T.,
 Suvorova V. V.* — Cryst. Struct. Commun., 1979,
 vol. 8, N 2, p. 439.
Paulus E. F., Schäfer L. — J. Organometal.
 Chem., 1978, vol. 144, N 2, p. 205.
*Grimes R. N., Marwell W. M., Maynard R. B.,
 Sinn E.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, N 10,
 p. 2981.
Cais M., Dani S., Herbstein F. H., Kapon M. —
 J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 17, p. 5554.
*Nesmeyanov A. N., Klimova E. I., Struchkov
 Yu. T. et al.* — J. Organometal. Chem., 1979,
 vol. 178, N 2, p. 343.
Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. —
 Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402.
Yasufuku K., Aoki K., Yamazaki H. — Inorg.
 Chem., 1977, vol. 16, p. 624.
Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. —
 Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402. *Paton
 W. F., Corey E. R., Corey J. Y. et al.* — Acta
 Crystallogr., 1977, vol. B33, N 1, p. 268.
Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. —
 J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, N 1, p. 91.
Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. —
 J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, p. 91.
Cameron S. T., Cordes R. E. — Acta Crystallogr.,
 1979, vol. B35, N 3, p. 748.
Hillman M., Fujita E. — J. Organometal. Chem.,
 1978, vol. 155, p. 87.
Hillman M., Fujita E. — J. Organometal. Chem.,
 1978, vol. 155, N 1, p. 99.
Spaulding L. D., Hillman M., Williams J. B. — J.
 Organometal. Chem., 1978, vol. 155, N 1,
 p. 109.
Hisatome M., Kawaziri Y., Yamakawa K. — Tet-
 rahedron Letters, 1979, N 20, p. 1777.
*Osborne A. G., Hollands R. E., Howard J. A.,
 Bryan R. F.* — J. Organometal. Chem., 1981,
 vol. 205, N 3, p. 395.
Chiche L., Galy J., Thiollet G., Mathey F. — Acta
 Crystallogr., 1980, vol. B36, N 6, p. 1344.
Miller J. S., Reis A. H., Candela G. A. — Lect.
 Notes Phys., 1979, vol. 96, p. 313.
Willi C., Reis A. N., Gebert E., Miller J. S. —
 Inorg. Chem., 1981, vol. 20, N 2, p. 313.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *

- Азаферроцены** 18
Азоферроцены 238, 353
Алкенилферроцены 183, 191, 192, 253, 269, 275, 276, 299, 301, 398
 алкилирование 285
 восстановление 296
 1,2-дизамещенные 247, 410
 ионное гидрирование 281
 кремнийзамещенные 408
 получение 277, 280, 295, 324
 применение 462
 протонирование 282
 реакции 281
 образование солей α -ферроценилкарбения 283
 фотолиз 281, 284
Алкилферроцены 183, 142, 202, 466
 арилирование 111
 металлирование 105, 106
 получение 16, 247, 253, 277
 применение 261, 262, 438, 439, 442, 444, 448, 452, 455, 459, 463, 464, 475, 496
 токсичность 489
 формилирование 59
Аллилферроцены 253, 301 и далее
Алкоксиаллилферроцены 385, 391, 404, 405, 458
Альдегиды ферроценового ряда 188 и далее
Аминоалкилферроценилфосфины
 получение 271
 применение 272, 470, 471
 хиральность 272
Аминокислоты ферроценового ряда 459, 487, 492
(2-Аминопропил)ферроцен 487, 489
Амины ферроценового ряда 190, 254, 258, 443, 447, 453, 465, 492, 493, 496
 аминоферроцен 216, 236, 237, 240, 353, 497
 α -аминоэтилферроцен см. α -Ферроценилэтиламин
 β -аминоэтилферроцен см. β -Ферроценилэтиламин
***n*-Анизилферроцен** 288
Арилирование
 механизм 111
 производных ферроцена 111—113
 ферроцена 109—111
Арилферроцены 183
 арилирование 111
 ацилирование 62, 63, 76, 81
 диметиламинометилирование 100
 получение 16, 247, 253
 применение 438, 452, 459, 496, 497
Арсаферроцен 18, 20
Арсенозоферроцен 93
Аурирование
 производных ферроцена 108
 ферроцена 104, 105
Ацетилферроцен 154, 155, 194, 208, 210, 212, 397
 основность 309
 получение 41, 42
 применение 451, 454, 456, 462, 465, 493, 494, 495, 497
 реакции 108, 289, 322
 фотораспад 465
1,1'- и 1,2-Ацетилферроценилальдегид 192
Ацетил(формил)ферроцен см. Ацетилферроценилальдегид
Ацетоксиферроцен 369
***n*-Ацетофенилферроцен** 453
***N*-Ациламиноферроцены** 59
1,1'-Ацил(карбометокси)ферроцены 82
Ацилферроцены 82, 247
 азотистые функциональные производные 198
 арилирование 111, 113
 ацилирование 65—71, 81
 кремнийсодержащие 395, 397, 410
 основность 278 и далее, 309
 применение 438, 443, 448, 455, 459, 496, 497
 протонирование 156, 157
 реакция с $R\text{MgX}$ 280
 метилсульфонийметилидом 282
 токсичность 489
 фотораспад 465
 энзиматическое восстановление 489
Бензилферроценилметилловый эфир 257, 327
Бензоилферроцены 154, 373
 основность 309
 применение 452, 453, 462
1,1'-бис-(α -Аминоэтил)ферроцен 273, 447
бис-(Арил)ферроцены 109, 110
1,1'-бис-(Винилдиметилсилил)ферроцен 388, 391, 408, 410
1,1'-бис-(Диметиламинодиметилсилил)ферроцен 389, 404, 415, 457
2,2-бис-(Диметиламинометил)биферроценил
 получение 265
 стереоизомеры 265, 266
1,1'-бис-(*N,N*-Диметиламинометил)ферроцен 99, 106, 266, 466
1,1'-бис-(*N,N*-Диметиламиноэтил)ферроцен 273, 274
1,1'-бис-(Диметилвинилсилил)ферроцен 388, 413
1,1'-бис-(Диметилизопренилсилил)ферроцен 411, 413
1,1'-бис-(Диметил оксиметил)ферроцен 284
1,1'-бис-(Диметил оксисилил)ферроцен 457
1,1'-бис-(Диметилсилил)ферроцен 413
1,1'-бис-(Диметилэтоксисилил)ферроцен 386, 388, 457
1,1'-бис-(Дифенилфосфино)ферроцен 398
1,1'-бис-(Дифенил оксиметил)ферроцен 150

* Жирным шрифтом набрана цифра, указывающая страницу, на которой приведена пропись получения данного соединения.

- 2,2-бис-(1,1'-Диэтилферроценил)пропан 452, 454
 бис-(α -Кето-1,2-тетраметилен)ферроцен 82, 83
 1,1'-бис-(Метилпиридиний)ферроцен дихлорид 267, 268
 1,1'-бис-(Метилтио)ферроцен 100
 1,1'-бис-(α -Оксиалкил)ферроцены 277
 образование ферроценофанов 274, 276
 реакция с кислотами 283
 циклические эфиры 326
 1,1'-бис-(Оксибутенил)ферроцен 443
 1,1'-бис-(Оксиметил)ферроцен 185, 414, 459
 получение 266
 реакции 244, 267
 циклический эфир 326, 394, 397, 462
 1,2-бис-(Оксиметил)ферроцен 185, 258, 259
 1,1'-бис-(α -Окси- β -цианоэтил)ферроцен 276
 1,1'-бис-(α -Оксиэтил)ферроцен 283, 447, 462, 464
 1,1'-бис-(Пентаметилдисиланил)ферроцен 389, 399
 бис-(1,2-Тетраметилен)ферроцен 83
 бис-(Тиофено)ферроцен 18
 1,1'-бис-(Триметилсилилметил)ферроцен 384
 1,1'-бис-(Триметилсилил)ферроцен 385, 387, 388, 391, 399, 402, 457
 1,1'-бис-(Трифенилсилил)ферроцен 388, 391, 409
 бис-(Трифторметил)ферроценилкарбинол 274
 1,1'-бис-(Триэтоксисилил)ферроцен 478
 бис-(1,1'-Ферроценил)силан 388, 392, 399
 N,N-бис-(Ферроценилметил)анилин 249
 бис-(Ферроценилметил)нитрамин 268
 бис-Ферроценилметилловый эфир 244
 образование 274
 расщепление литием 326, 327
 бис-Фульвалендижелезо 133, 137—139, 338, 341, 353, 372
 1,1'-бис-(Хлорметилдиэтилсилил)ферроцен 408
 1,1'-бис-(Хлорметил)ферроцен 244, 245
 1,1'-бис-(2-Циановинил)ферроцен 281
 1,1'-бис-(2-Цианоэтил)ферроцен 281
 Борпроизводные ферроценов 247, 261, 265, 424 и далее
 1,1'-Бром(ацетил)ферроцен 184
 1,2-Бром(диметиламинометил)ферроцен 184, 247
 1,1'-Бром(карбометокси)ферроцен 184
 1,2-Бром(α -пиридил)ферроцен 184
 1,1'-Бром(триметилсилил)ферроцен 184
 m- и n-Бромфенилдиметилсилилферроцен 389, 407
 Бромферроцен 184, 185, 369
 аурирование 108
 меркурирование 105
 получение 370
 1,1'-Бромферроценборная кислота 184
 1,1'-Бромферроценкарбоновая кислота 184
 α -Бромэтилферроцен 245
 1,1'-Бромэтилферроцен 184
 α -трет-Бутилвинилферроцен
 меркурирование 105
 Бутилферроцен 442 и далее, 458
 трет-Бутилферроценилнитроксид 320
 гидроборирование 324, 386
 дейтерированный в 2,5-положения 191
 комплекс с платиной 286
 полимеры и сополимеры 443, 446 и далее, 452, 459, 460, 463, 477, 496, 497
 получение 275, 324
 применение 438, 454
 реакции 245, 281, 289
 Винилферроцены см. Алкенилферроцены
 Водородные связи в ферроценовых соединениях 156—157
 Вольфрамовые производные ферроценов 154
 Восстановление по Эмде солей диметиламинометилферроцена 265
 α -Галогеналкилферроцены 244—246
 1,1'-Галоген(алкил)ферроцены 184
 1,2-Галоген(метил)ферроцены 184
 Галогенферроцены 184—186, 244, 247, 260, 369, 370, 391, 394, 424, 427, 443, 452, 496
 Гексаферроценилдициклопропенил 295
 Гептафторпропилферроцен 457
 Германийпроизводные ферроценов 390, 393—396, 400, 402, 408, 410
 Гетероциклические производные ферроцена 185, 254, 255, 261, 263, 453, 490, 491
 Дегидроферроцен (ферропин) 106
 Дейтероферроцены 101—103
 Декаметилферроцен 129, 448
 Декахлорферроцен 185, 359
 Деструкция ферроценового ядра 147—149, 465—467
 β -Диалкиламиноизопропил(ферроценил)-кетон 100
 β -Диалкиламиноэтил(ферроценил)кетон 100
 Диазокетоны ферроценового ряда 197, 214
 1,1'-Диацетилферроцен 43, 105, 112, 147, 148, 154, 155
 получение 54
 применение 447, 451—454, 456, 462, 463, 472, 498
 протонирование 280
 1,2-Диацетилферроцен 43
 1,1'-Диацилферроцены 98—99, 148
 1,1'-Дибензилферроцен 20
 1,1'-Дибензоилферроцен 472
 α , β -Дибромэтилферроцен 245
 1,1'-Дибутилферроцен 472, 499
 1,1'-Дивинилферроцен 275
 1,2-Дизамещенные ферроцены 247, 257
 1,1'-Диизопропилферроцен 59
 Динидаценилжелезо 18, 83, 345
 1',6'-Диодидферроценил 133
 1,1'-Диодферроцен 185
 Ди-(2-иодферроценил)ртуть 185
 1,1'-Дикалийферроцен 104
 1,1'-Ди(ω -карбоксипропил)ферроцен 82
 1,1'-Ди(карбометокси)ферроцен 98, 113
 β -Дикетоны ферроценового ряда 154, 155, 198, 207, 464, 493, 498
 1,1'-Дилитийферроцен 104
 1,1'-Дилитийоктахлорферроцен 185
 Диметиаллилсилилферроцен 388, 409
 β -Диметиламиноалкилферроцены 322, 324

- 1-(N,N-Диметиламинометил)-2-диферроцен-
нилфосфиноферроцен 249, 252
- 1-(N,N-Диметиламинометил)-2-(α -пиридил)-
ферроцен 155, 252
- N,N-Диметиламинометилферроцен 99,
106—108, 147, 191, 246, 247, 373, 393,
408
аналоги 266 и далее
гидрирование 249
кватернизация 249, 251
металлирование 246, 251
окисление 249
применение 438, 486, 493, 498
соли 246, 250, 327
 перегруппировка Стивенса 322
- 1,2-Диметиламинометилферроценборная
кислота 265
- n*-Диметиламинофенилферроцен 149
- n*-Диметиламинофенилферроценилкарбе-
ний тетрафенилборат 286, 287
- α -Диметиламинофульвен 266, 273
- β -Диметиламиноэтилферроцен 106, 322,
323
- Диметил-*bis*-(ферроценилметил)аммоний
бромид 249
- Диметилвинилсиллферроцен 388, 410
- β , β -Диметилвинилферроцен 105
- Диметилдиферроценилсилан 388
- Диметил(диэтиламино)силлферроцен 385,
391, 404
- 1,3-Диметил-3-окса[3]ферроценофан 274
- Диметиллокилферроценламмонийбромид
486, 493
- 1,1'-Диметилферроцен 59, 189, 442
- N,N-Диметил- α -ферроценилбензиламин
269
- Диметилферроценилкарбенция ион 288—
290, 305
- Диметилферроценилкарбинол 275, 288, 289,
486
- Диметилферроценилсилан 388
- N,N-Диметил- α -ферроценилэтиламин
получение 269
реакции 269—272
стереоизомерия 269, 279
- Диметилхлорсиллферроцен 385, 388, 405
- 1,1'-(Диметокси)октахлорферроцен 185
- 1,1'-Диметоксиферроцен 100
- 1,1'-Динатрийферроцен 104, 394
- 1,1'-Ди(*n*-нитрофенил)ферроцен 147
- 1,1'-Диоксиферроцен 148, 221
- 1,1'-Дипропилферроцен 451, 458
- 1,3-Дитиа[3]ферроценофаны 398
- 1,1'-Дитритилферроцен 97
- сим*-Дифенилдиферроценилпинакон 277
- 1,2-Дифенил-1,2-диферроценилэтилэтан
295
- 1,1'-Дифенилферроцен 114, 185
- Дифенилферроценилкарбинол 106, 150,
298
- Дифенилферроценилциклопропения тетра-
фторборат 284, 313, 343
- Диферроценил 59, 81, 196, 247, 338, 340,
391
ацилирование 341
окисление 341
производные 133, 136—139, 185, 189,
353, 359, 373
формилирование 341
- гем*-Диферроценилалканы 287, 442
- Диферроценилацетилен 185
- 1,3-Диферроценилбензол 110
- 1,3-Диферроценилбутен-1 288, 442
- 1,1'-Диферроценилдибензолхром 154
- 1,2-Диферроценил-1-диметиламиноэтан 276
- Диферроценилдисульфид 431
- Диферроценилдифенилстаннан 390, 419,
420, 458
- 3,3-Диферроценил-3,3-дифталид 295
- Диферроценилдихлорстаннан 155, 394,
399, 419, 420
- Диферроценилдицимантренилстаннан 419,
420
- 1,1'-Диферроценилен см. *bis*-Фульвален-
дижелезо
- Диферроценилкарбенция ион 192, 286, 287,
305
- Диферроценилкарбинол 192, 295
- Диферроценилкетон 194, 219, 309
- Диферроценилметаны 97
- Диферроценилртуть см. Металлоорганиче-
ские соединения ферроценового ряда
- Диферроценилфульвен 150
- Диферроценилфуран 206
- Диферроценилхлорфосфин 93
- 1,1-Диферроценилэтан 290
- 1,2-Диферроценилэтан 290, 294, 295
производные 294, 326, 403
- 1,2-Диферроценилэтилен 189, 190, 276
- (α , β -Диферроценилэтил)триметиламмоний
иодид 269
- [2,2]Диферроценофан-1,13-диин 133
- Дифлуоренилжелезо 18
- 1,1'-Диформилферроцен 58, 189, 190, 192,
446, 459, 493
- 1,2-Диформилферроцен 191
- 1,1'-Ди(хлормеркур)ферроцен 103—104,
189, 391, 395
- Дипиклопентадиенид магния 15
- Дипиклопентадиенилметаллдиферроцени-
лы (Nb, Hf, Ti, Zr) 377
- Дипиклопентилферроцен 288
- 1,1'-Диэтилферроцен 59, 444, 451, 452
- Железотетракарбонильные комплексы ферро-
ценилхалконов 153, 154**
- Железотрикарбонильные комплексы ферро-
ценилхалконов 153, 154**
- Железотрикарбонильный комплекс ферро-
ценилбутадиена 153**
- Железо(циклопентадиенил)дикарбониль-
ные производные ферроценов 154**
- Золотоорганические производные ферро-
цена 104, 105, 108, 320**
- Изопропенилферроцен 275, 288, 289, 295,
410**
сополимеры 443
- 1,2-Иод(ацил)ферроцены 370
- Иодферроцен 82, 105, 184, 185, 369
- β -Иодэтилферроцен 325
- Карбены ферроценового ряда 321, 472**
комплексы с переходными металлами
348, 349, 379
- Карбиновые комплексы с ферроценильной
группой 348, 379**
- Карбинолы ферроцена 221, 244, 247, 253,
259, 260 и далее, 442**
применение 442, 443, 463, 493
- o*-Карбоксибензоилферроцен 148, 209, 295,

- 490 и далее, см. также Ферроцерон
 Карбометоксиферроцен 82, 111, 142, 397
 Карборанилдиферроценилкарбенция пер-
 хлорат 428
 Карборанилферроцены 427, 428, 442
 Карбоэтокси(ферроценил)циклопропан 282
 α -Кето-1,2-тетраметилеферроцен 82, 83
 1,1'-(α -Кетотриметиле)ферроцен 310
 получение 83
 протоновирование 278
 Кислоты ферроценового ряда 207—221,
 259, 359, 397
 применение 442, 443, 463, 465, 477,
 496, 497
 распределение в организме 488, 489
 Кобальт(ферроценилметил)трикарбонил
 см. (Ферроценилметилциклопентади-
 енил)дикарбонилкобальт
 Комплексы ферроценния 131, 153
 Комплексы ферроценов 152—155
 с переносом заряда 448
 Комплексообразование ацилферроценов
 207
 Кремнийферроцены 259, 353, 359
 применение 438, 453, 456 и далее, 478,
 493
 получение 16, 384 и далее
 Кристаллическая структура
 производных ферроцена 525—532
 ферроцена 10, 525
- Литийферроцен 104, 322, 349 и далее,
 387, 391, 417
 Литийферроцены 195, 350, 387 и далее
- Магнийбромферроцен 184, 320, 394
 Меркурирование ферроцена 108
 Металлоорганические соединения ферро-
 ценового ряда 348, 350, 354, 360
 алюминий 349, 371
 висмут 374
 вольфрам 348, 349, 376, 379
 гафний 348
 железо 153, 154, 280, 348, 349, 353, 371,
 376 и далее
 золото 348, 349, 359, 371, 373—376
 калий 104, 348, 359, 369
 литий 104, 185, 195, 270, 322, 324, 325,
 349, 350, 360, 387, 391, 393, 417
 магний 348, 353
 марганец 252, 348, 378
 медь 247, 348, 359, 373
 молибден 348, 376
 натрий 104, 348, 359, 361, 362, 394
 никель 348, 359, 371
 ниобий 348, 376
 олово 348, 359, 390, 393—395, 398, 419,
 452
 палладий 196, 248, 251, 272, 348, 349,
 371, 376, 378
 платина 349
 рений 252, 348
 рутуть 108, 140, 185, 196, 272, 362—
 372, 391, 485
 свинец 348, 390, 391, 400
 серебро 247, 348, 349, 373, 374
 таллий 348, 353, 377
 титан 348, 353, 377
 уран 348, 353
 хром 154, 348, 379
 цирконий 348, 376
- Метилвинилфенилсиллферроцен 388, 410
 Метилвинилферроценилкарбинол 275
 1-Метил-3-(гидроксидифенилметил)ферро-
 цен 359
 Метил-(2,2-диметилциклопропил)ферроце-
 нилкарбинол 275
 N-Метилтетрагидропиридоферроцен 100
 Метилтиоферроцен 100
 Метилфенилферроценилсилан 411 и далее
 Метилферроцен 105, 108, 111, 142, 189,
 193, 326
 1,1'-Метилферроценилальдегид 189
 Метил(ферроценил)изопропилкарбинол 291
 Метилферроценилкарбинол см. α -Окси-
 этилферроцен
 N-Метил-N-ферроценилметиламин 249,
 251
 N-Метил-2-ферроценилпиридиний гидро-
 окись 149
 N-Метил-2-ферроценилхинолиний гидро-
 окись 149
 Метил(циклопропил)ферроценилкарбение-
 вый ион 288, 289
 Метил(β -ферроценилэтил)амин 100
 Метилэтилвинилсиллферроцен 388, 410
 Метоксиферроцен 82, 100, 106, 108, 489
- α -Нафтилферроценилметоксисилан 418
 α -Нафтилферроценилсилан 418
 Непредельные кислоты ферроценового ря-
 да 210 и далее
 Нитрил α -амино- β -ферроценилакриловой
 кислоты 191
 Нитрил ферроценилуксусной кислоты 107,
 155, 254, 322, 328
 Нитрил ферроценкарбоновой кислоты 105,
 116, 190
 Нитрилы ферроценкарбоновых кислот 216,
 218, 220
 Нитропроизводные алкилферроценов 235,
 267, 325
 n-Нитрофенилферроцен
 меркурирование 105
 аурирование 108
 получение 114
 Нитроферроцены 108, 140, 235, 353, 359
- Обмен Ср-колец и железа в ферроценах
 150, 467
- Окисление
 алкилферроценов 194
 вторичных ферроценилсодержащих спир-
 тов 194
 N,N-диметиламинметилферроцена 249
 Фенилферроценилкарбинола 294
 Ферроценилолефинов 195
 Ферроценов
 химическое 129—134
 электрохимическое 134—136
 2-Окса[3]ферроценофан 274
 α -Оксиалкилферроцены
 дегидратация 275—277
 ионное гидрирование 277
 образование солей α -ферроценилкарбе-
 ния 283
 образование ферроценилметильных по-
 лимеров 287
 применение 438, 456, 463
 производные 247
 реакция с аминами 268
 эфирь 274, 303

- β-Оксиалкилферроцены
 получение 326
 тозилаты 324, 325
 2-Оксибензоилферроцен 453
 Оксиметилферроцен см. Ферроценилкарби-
 нол
 1,2-(α-Окситетраметилен)ферроцен 303, 319
 1-Окси-1-фенилэтилферроцен 276
 Оксиферроцен 221
 β-Окси-β-ферроценилмасляная кислота
 283
 этиловый эфир 282
 β-Окси-β-ферроценилпропионовая кислота
 283
 1,2-(Окси)ферроценкарбоновая кислота
 157
 α-Оксиэтилферроцен 191
 ацетат 276, 303
 дегидратация 275
 ионное гидрирование 277, 303
 1,1'-производные 397
 применение 451, 452, 456, 462, 486
 β-Оксиэтилферроцен
 получение 281, 324, 326
 тозилат 324
- Пентафторбензоилферроцен 441**
Перегруппировки
 Бекмана 199
 пинаколиновая 196, 201, 277
 Стивенса 322
Перхлорферроцен см. Декахлорферроцен
 α-Пиридилферроцен 261
 иодметилат 465, 497
 металлирование 106—107
 Полимеры ферроцена 264, 287, 372, 445
 и далее
 применение 443, 452, 453, 465, 469, 477,
 478, 498, 499
 Полиметиленферроценилен 100, 111
 Полиферроценилен 372
 Полиферроцены 184, 339
 Производные ферроцена
 арилирование 111—113
 ацилирование 58—82
 внутримолекулярное 58—82
 диалкиламинометиллирование 100
 металлирование 105—109
 окисление 129—139
 протонирование 155—156
 реакции
 изотопного обмена водорода 101—103
 замещения водородов Ср-кольца 40,
 58—93, 97, 98, 100, 101—103,
 105—108, 111—113, 115—117
 сульфирование 98—99
 формилирование 59
 цианирование 115—116
 электронные спектры 32—34
- Реакции**
 Виттига 199, 210
 Канницаро 208
 Клемменсена 202
 Манниха 201
 Реформатского 206, 210
 ферроценилкетонов
 восстановления 201
 конденсации 200
 окисления 204
- с литий- и магнийорганическими сое-
 динениями 205
 со спиртами 199
 Рикошетное замещение 426
 Рентгеноструктурные исследования ферро-
 ценов см. Кристаллическая структура
 Ртутные производные 247, 251 см. также
 Хлормеркурферроцен и ди(хлормер-
 кур)ферроцен
 скорость протолиза 372
- Серосодержащие производные 256, 263,
 430, 442
 Силоксановые производные ферроцена 385,
 391, 400, 405, 406, 411, 413, 415
 применение 442, 453, 456, 460
 Соли ферроценилдиазония 237
 Стереоселективный синтез пептидов 272,
 493
 Стереохимические проблемы в системах,
 родственных ферроцену 180
 Стереохимия ферроценов 160—179, 192
 Сульфокислоты ферроцена 489, 496
- 1,1',3,3'-тетракис-(Триметилсилил)ферро-
 цен 386—388
 1,1'-(Тетраметилдисуланилен)ферроцен
 385, 389
 2,2,4,4-Тетраметил-3-ферроценилпента-
 нол-3 292
 Тетрасалицилферроцен 154
 1,1',3,3'-Тетрафенилферроцен 20
 Тетраферроценилгерман 390, 391, 400, 458
 Тетраферроценилпловбан 390, 391, 400,
 458
 Тетраферроценилпорфирины 133
 Тетраферроценилсилан 388, 391, 400, 458
 Тетраферроценилстаннан 390, 391, 400,
 458
сим-Тетраферроценилэтан 286
 2-Тиа[3]ферроценофан 274
 Тиацетали ферроценилальдегида 434
 Тиоивалоилферроцен
 металлирование 107
 Тиоферроценофаны 434
 Тиоферроценолы 431
n-Толлилферроценилсульфид 98
 Триалкилсилилферроцены 388, 401, 458
 Триалкилферроцениламмоний гидроокись
 149
 Триалкилферроценилметиламмонийные со-
 ли
 гидролиз 265
 получение 250
 расщепление по Эмде 265
 реакции 253
 стереохимия превращений 265
 фотолиз 252
 Триарилсилилферроцены 458
 Триметилгермилметилферроцен 392, 402
 α-(Триметилсилил)бензилферроцен 295
n-Триметилсилилбензоилферроцен 407
 Триметилсилилферроцен 387, 399
 Триметил(ферроценилметил)силан 326,
 392, 402
 Тритилферроцен 97
 Трифенилферроций борат 134
 Триферроценил 253, 353
 Триферроценилбензолы 133
 Триферроценилбор 424
 Триферроценилкарбения соли

- восстановление 296
- применение 442
- распад до фульвенов 298
- реакция с диазометаном 286
- Триферроценилметан 155
- Триферроценилфосфин 93
- Триферроценилфосфиноксид 98
- Триферроценилхлорметан 150
- Триферроценилциклопропения перхлорат 284, 286
- реакции 286
- Триферроценилциклопропения тетрафторборат
 - восстановление 295
 - термодинамическая устойчивость 306
- 1,2,2-Триферроценилэтилен 286
- Трихлорсиллферроцен 478
- Трицианферроценилэтилен 218
- Триэтилсиллферроцен 388
- Углеводородные производные ферроценов 183
- Углеводы ферроценсодержащие 487 и далее
- N-Фениламинометилферроцен 249
- Фенилдиметилферроценилсилан 388, 399
- Фенилдиферроценилкарбеня гидрохлорид 286
- реакция с
 - диазометаном 286
 - диметиланилином 287
 - термодинамическая устойчивость 305
- тетрафторборат, рентгеноструктурный анализ 313
- 1-Фенил-1,2-диферроценилэтилен 287
- 1-Фенил-2,2-диферроценилэтилен 287
- Фенилферроцен 59, 98, 108, 114, 154, 185
- Фенилферроценилкарбеня
 - термодинамическая устойчивость 305
 - термораспад тетрафенилбората 295
- Фенилферроценилкарбенилазид 295
- Фенилферроценилкарбинол 140, 294
- Фенилферроценилметаны 206
- Фенил(ферроценилметил)карбинол 276
- 1,2-Фенилферроценилэтан 253
- 1-Фенил-2-ферроценилэтилен 276, 469
- 1-Фенил-1-ферроценилэтилен 283
- Феноксиферроцен 184
- Феррабораны 18
- Ферроцен
 - анодное замещение атомов водорода 141—142
 - алкилирование 95, 97, 290
 - арилирование 109—111
 - ацилирование 40—58, 395, 445 и далее
 - гермилрование 94
 - диалкиламинометилирование 99—100
 - длины связей 10
 - квантовомеханические расчеты 11—12
 - кислородные производные 187 и далее
 - колебательные спектры 26—30
 - кристаллическая структура 10
 - металлирование 103—105
 - механизм электрофильного замещения 94—95
 - обмен
 - Ср-кольца на ареновое 150
 - Ср-кольцо и железа 467
 - окисление 129—136
 - получение 7, 14—20
 - потенциалы ионизации 11, 473
 - применение 473 и далее
 - реакции 8
 - замещения водородов Ср-колец 40—117
 - изотопного обмена водорода 101—103
 - конденсация 116—117
 - по связи железо—кольцо 147—150, 467
 - родственные ацилированию 92—93
 - с ацеталами 97
 - борфторидом дифенилпропения 97
 - борфторидом тропилия и его π-комплексом с карбином молибдена 97
 - галогеналкилами 97
 - галогенидами бора 94
 - 1,6-диоксаспиро[4,4]нонаном 97
 - 3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропаном 284
 - изобутиральдегидом 283
 - карбонильными соединениями 287
 - кеталами 97
 - метилпентакарбонилами марганца и рения 108
 - свободными радикалами 109—111
 - солями пирилия 97
 - тетрафторборатом трифенилметила 97
 - тетрахлоралюминатом трихлорциклопропения 284
 - трис-ацетатом таллия 105
 - $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ 97
 - силилирование 94
 - спектры ЯМР 12
 - строение 7—9, 10, 11
 - сульфирование 97—98
 - термораспад 494
 - токсичность 488
 - физические свойства 10
 - формилирование 54, 58, 188, 190
 - цианирование 114—116
 - механизм 115—116
 - электронное строение, расчеты 11—12
 - электронные спектры 32—34
 - электрохимическое восстановление 129, 141
 - эффективные заряды атомов 11, 12
 - Ферроцен-1,1'-бис-N,N,N',N'-тетраметилкарбамидиния соли 273
 - 1,1'-Ферроцендиальдегид см. 1,1'-Диформилферроцен
 - (1,1'-Ферроцендиил)диметилсилан 478
 - (1,1'-Ферроцендиил)дифенилсилан 388, 392, 399, 478
 - (1,1'-Ферроцендиил)дихлорсилан 478
 - 1,2-Ферроцендикарбоновая кислота 43, 185, 370
 - 1,1'-Ферроцендикарбоновая кислота 93, 147, 149, 155, 187, 397
 - применение 447, 448, 452, 455, 456, 462, 463, 475, 495
 - фотораспад 465
 - 1,1'-Ферроцендисульфокислота 97, 98, 149, 465
 - Ферроцен-1,1'-дитиол 398
 - Ферроценил 129—136, 424, 473 и далее
 - борфторид 134
 - восстановление 131
 - гексафторфосфат 133, 134
 - длины связей 10

- квантовомеханические расчеты 12
 колебательные спектры 30—32
 кристаллическая структура 10
 производные 129—142
 реакции со свободными радикалами 113—114, 133
 ферритиоцианат 148
 феррихлорид и -бромид 148
 электронные спектры 35—37
 электронное строение 12
 Ферроценилазид 184, 353
 Ферроценилакрилат 446
 Ферроценилакролеины 185
 β-Ферроценилаланин 487
 Ферроценилалкиламины 238, 239
 ω-Ферроценилалкилкарбоновые кислоты 82, 84—86, 142
 N-(α-Ферроценилалкил)пиридиния соли 267, 268
 α-Ферроценилалкильные анионы 325
 Ферроценилальдегид 54, 105, 155, 190, 192, 193, 210, 212, 217, 218, 247, 253, 269, 279, 280, 447, 487, 493, 497, 499
 Ферроценилальдегиды 188 и далее
 Ферроцениламин см. Аминоферроцен
 1-Ферроценил-2-аминопропан 323
 n-Ферроцениланилин 451, 454
 Ферроцениланилины 240
 Ферроценилариламины 184
 Ферроценил(арил)карбениевые ионы 150
 Ферроцениларилсульфоны 94
 Ферроценилацетиленид лития 393
 Ферроценилацетилены 183, 185, 189, 195, 211, 213, 245, 299, 395, 410, 442, 446, 453
 Ферроценилацетон 197
 Ферроценилбензойные кислоты 208
 Ферроценил-бис-(трет-бутил)карбинол 292
 Ферроценилбифенилы 109, 110
 Ферроценилборгалогениды 369, 424, 427
 Ферроценилборные кислоты 424
 получение 349
 реакции 425
 2-Ферроценилбутадиен-1,3 153, 275
 Ферроценил(трет-бутил)карбинол 291
 Ферроценилвинильные катионы 299 и далее
 Ферроценилгидридсиланы 385, 388, 410, 411, 412, 413
 Ферроценилдиметилбор 424
 1-Ферроценил-2,2-дифенилпропанол-1 291
 Ферроценилдифенилсилан 388, 419
 1,3-(1,1'-Ферроценилен)тетраметилдисил-оксан 396, 400, 404—407
 Ферроценилены 184
 α-Ферроценилизобутиламин 493
 Ферроценилизопропилкарбинол 290
 α-Ферроценилкарбениевые ионы
 кинетическая устойчивость 303
 образование катион-радикалов 294
 перегруппировки 290
 получение солей 283
 полярографическое восстановление 296
 распад до фульвенов 298
 реакции
 с нуклеофилами 286
 олефинами 288
 цикlopentadiеном 289
 ферроценилалкилирования 287
 фрагментации 290
 рентгеноструктурный анализ 313
 спектры Мессбауэра 314
 спектры ЯМР 314
 стереохимия замещения 311
 строение 316
 термодинамическая устойчивость 304
 γ-Ферроценилкарбениевые ионы 290
 Ферроценилкарбинол
 галогенирование 244 и далее
 димеризация 294, 295
 образование ферроценилметильных полимеров 287
 окисление 189
 получение 253, 265
 применение 454, 462, 486, 487
 1,2-производные 259
 реакция
 с аминами 268, 277
 карбонильными соединениями 287
 эфиры простые 253, 274, 326, 442
 сложные 248, 249, 253, 303
 Ферроценилкетоникислоты 42, 43, 209
 Ферроценилкоричная кислота, n-нитрофе-ниловый эфир 486
 ω-Ферроценилмасляная кислота 82—83, 85
 Ферроценилмеркурхлорид см. Хлормер-курферроцен
 Ферроценилметакрилат 446, 454
 Ферроценилметилазид 245, 254, 492
 (Ферроценилметил)амин 155, 238
 Ферроценилметиламины 190
 получение 268 и далее
 применение 272
 соли 269
 стереоспецифические синтезы 272
 (Ферроценилметил)диметилкарбинол 290
 Ферроценилметилирование солями
 N,N-диметиламинометилферроцена 252
 α-ферроценилкарбения 287
 Ферроценилметиллитий 324, 325, 393
 Ферроценилметилмеркаптан 432
 Ферроценилметил-N-нитрамини 268
 Ферроценилметилсульфиды 256, 274, 433
 S-Ферроценилметилтиогликолевая кисло-та 83
 (Ферроценилметил)циклопентадиенил)ди-карбонилкобальт 153
 2-Ферроценил-2-метилциклопропенкарбо-новая кислота 285
 Ферроценилметильные полимеры 246, 287, 443, 446, 452, 454, 455, 459, 460, 469
 2-Ферроценилоксатиолан-1,3 285
 1-Ферроценил-2-(α-пиридил)этен, иодме-тилат 149
 2-Ферроценилпропен см. Изопропенилфер-роцен
 ω-Ферроценилпропионовая кислота 83
 Ферроценилроданид 369, 370
 Ферроценилрутеноненилкетон 194, 202
 Ферроценилсульфоны 184, 369, 370, 432
 2-Ферроценилтетрагидропиран 285
 2-Ферроценилтетрагидрофуран 285, 442
 Ферроценилтиофены 435
 Ферроценилтриметилсилилкетон 394, 399
 Ферроценилтрифенилметан 369
 Ферроценилтрифенилфосфония перхлорат 185
 ✓ Ферроценилуксусная кислота 211, 324, 326, 485
 ω-Ферроценил(α-фенил)пропионовая кис-лота 83
 Ферроценилфенилсульфон 98

- Ферроценилфосфины 240
 Ферроценилфталимид 369
 α -Ферроценилхиолин 106
 Ферроценилциклопентадиенилтрикарбо-
 нилрений 140
 Ферроценилциклопропаны
 получение 281
 реакции 282
 Ферроценилциклопропены 183
 Ферроценилциклопропилкарбинолы 275,
 298
 ацетаты 282, 298
 раскрытие цикла 298
 свойства катионов 298
 (Ферроценилциклопропил)карбоновые кис-
 лоты 212
 Ферроценилцимантренилкарбинол 295
 α -Ферроценилэтиламин
 в синтезе пептидов 493, 494
 оптические изомеры 272
 получение 272
 β -Ферроценилэтиламин 100, 322, 485
 Ферроценилэтилен см. Винилферроцен
 β -Ферроценилэтильный катион 95
 Ферроценкарбоновая кислота 398
 применение 462, 463
 сульфирование 98, 107, 148, 155
 фотораспад 465
 Ферроценовые производные тропилия 285,
 343
 Ферроценоилметилные соединения пере-
 ходных металлов 197, 349
 Ферроценоильные соединения переходных
 металлов 349
 Ферроценометрия 479
 [1,1]Ферроценофан 133
 [2,2]Ферроценофан-1,13-диин 185
 [1,1]Ферроценофан-1,12-дион 194, 371
 [4]Ферроценофан-7-ол 290
 [6]Ферроценофан-6-ол 291
 [4]Ферроценофан-7-он 290
 Ферроценофаны 140, 183, 187, 200
 ацилирование 82
 получение 17, 18, 274, 276
 применение 478
 серосодержащие 398
 содержащие элементы IVB группы
 388—392, 398, 399, 404
 формилирование 59
 Ферроценсульфиновая кислота 432
 Ферроценсульфокислота 97, 98
 Ферроценсульфокислоты
 получение 430
 производные и их реакции 430
 Ферроцен 490 и далее
 Формилферроцен см. Ферроценилальде-
 гид
 Фосаферроцены 18, 20
 Фосфорсодержащие ферроцены 185, 240,
 241, 247, 249, 256, 259, 392, 393, 398
 применение 438, 470, 473, 493
 Фотоллиз производных ферроцена 149—150
 Фторферроцен 353
 Фульбены 17, 298, 465

 Халконы ферроценового ряда 153, 198,
 203, 207
 ацилирование 281
 применение 438

 Хлорангидрид ферроценкарбоновой кисло-
 ты 214
 (Хлорацетил)ферроцен 279
 1,1'-Хлор(ацетил)ферроцен
 получение 82
 Хлорвинилферроцены 192
 Хлорметилферроцен
 получение 244
 реакции 245
 кинетика этанолиза 303
 Хлормеркурферроцен 103, 104, 140, 189,
 391, 485
 1,2-Хлор(метил)ферроцен 185
 1,2-Хлор(α -пиридил)ферроцен 425
 Хлорферроцен 82, 100, 105, 106, 108, 109,
 184, 185, 370, 496
 1,2-Хлорферроценборная кислота 109
 β -Хлор- β -ферроценилакролеин 192
 Хлорэтилферроцен 245
 кинетика этанолиза 303
 Хром(арен)трикарбонильные производные
 ферроценов 154

 Цвиттер-ионы 426, 427
 Циангидрин формилферроцена 217
 Цианирование
 ферроцена 114—116
 производных ферроцена 114—116
 механизм 116
 Цианоферроцен см. Нитрил ферроценкар-
 бовой кислоты
 Цианэтилирование 217
 Циклоаллакирование производных ферро-
 цена 107
 Циклопентадиен 18 и далее
 реакция с солями ферроценилкарбения
 289
 образование при распаде ферроцена 245,
 466
 Циклопентадиенид
 калия 15
 лития 15
 магния галогенида 15
 натрия 14 и далее
 таллия 15 и далее
 π -Циклопентадиенил(α -ферроценилметил)-
 дикарбонилжелезо
 протонирование 280
 Циклопентенилферроцен
 применение 438
 Цимантренилферроцен 140, 185, 247, 342,
 369
 получение 342
 окисление, ацетилирование, металлиро-
 вание 343
 Циннамоилферроцены 296, 496

 Электронные эффекты заместителей в окис-
 лительно-восстановительных реакциях
 ферроценов 136
 Электрохимические реакции различных
 групп, связанных с ферроценовым
 ядром 139
 Этилферроцен 58, 98, 105, 111, 142, 148
 1-Этинил-1'-иодферроцен 185
 Этинилферроцен см. Ферроценилацетиле-
 ны
 β -Этоксид- β -ферроценилакролеин 190

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	5
Введение	7
Литература	12
Г л а в а 1. Синтез ферроценов на основе цикlopentadiенов	14
I. Синтез ферроцена из цикlopentadiенидов металлов	14
II. Синтез замещенных ферроценов из производных цикlopentadiенидов металлов.	16
III. Синтез ферроценов из цикlopentadiенов	18
Литература	21
Г л а в а 2. Колебательные и электронные спектры ферроценов	26
I. Колебательные спектры ферроцена	26
II. Колебательные спектры солей ферроценния	30
III. Электронные спектры ферроцена и его производных	32
IV. Электронные спектры ферроценния	35
Литература	37
Г л а в а 3. Реакции замещения водородов пятичленных колец в ферроценах	40
Введение	40
I. Ацилирование и формилирование	40
А. Ацилирование ферроцена	41
Б. Формилирование ферроцена	54
В. Ацилирование и формилирование производных ферроцена	58
Г. Внутримолекулярное ацилирование производных ферроцена	82
Д. Реакции, родственные ацилированию	93
Е. Механизм электрофильного замещения водорода в ферроцене	94
II. Алкилирование	95
III. Сульфирование	97
IV. Диалкиламинометилирование	99
V. Реакции изотопного обмена водорода	101
VI. Металлирование	103
А. Металлирование ферроцена	103
Б. Металлирование производных ферроцена	105
VII. Реакции со свободными радикалами	109
А. Арилирование ферроцена	109
Б. Арилирование производных ферроцена солями арилдиазониев	111
В. Реакции катиона ферроценния со свободными радикалами	113
VIII. Цианирование.	114
IX. Реакции конденсации	116
Литература	117
Г л а в а 4. Ферроценний и его производные	129
I. Окисление ферроценов. Свойства солей ферроценния	129
II. Электрохимические свойства ферроцена и его производных	134
А. Электрохимические свойства пары ферроцен—катион ферроценния	134
Б. Электронные эффекты заместителей в окислительно-восстановительных реакциях ферроценов	136

В. Электрохимические свойства диферроценилов	136
Г. Электрохимические реакции различных групп, связанных с ферроценовым ядром	139
Д. Электрохимические свойства ферроценофанов	140
Е. Способность производных ферроцена и катиона ферроцена к дальнейшим окислительно-восстановительным превращениям	141
Ж. Анодное замещение атомов водорода в ферроцене	141
Литература	142
Глава 5. Реакции ферроценов по связи железо—кольцо	147
I. Деструкция ферроценового ядра	147
А. Деструкция восстановителями	147
Б. Деструкция окислителями	148
В. Деструкция солями арилдiazониев	148
Г. Фотоллиз производных ферроцена	149
II. Обмен пятичленного кольца на ареновое	150
Литература	150
Глава 6. Комплексы ферроценов	152
I. Комплексы с переносом заряда	152
II. Комплексы производных ферроцена	153
III. Протонирование ферроценов	155
IV. Водородные связи в ферроценовых соединениях	156
Литература	157
Глава 7. Стереохимия ферроценов	160
I. Плanaрная хиральность	161
II. Центральная хиральность	167
III. Взаимосвязь центральной и планарной хиральности в производных ферроцена	173
IV. Стереохимические проблемы в системах, родственных ферроцену	180
Литература	180
Глава 8. Углеводородные производные ферроценов	183
Литература	183
Глава 9. Галогенферроцены	184
Литература	186
Глава 10. Кислородные производные ферроценов	187
Введение	187
I. Карбонильные соединения ферроценового ряда	187
А. Альдегиды ферроценового ряда	188
Б. Кетоны ферроценового ряда	194
II. Карбоновые кислоты ферроценового ряда	207
А. Методы синтеза	208
Б. Свойства кислот ферроценового ряда и их производных	212
III. Спирты ферроценового ряда	221
Литература	222
Глава 11. Ферроценильные соединения азота и фосфора	235
I. Нитросоединения	235
II. Амины	236
III. Другие азотсодержащие соединения ферроценового ряда	240
IV. Ферроценильные соединения фосфора	240
Литература	241
Глава 12. Ферроценилметильные соединения	244
Введение	244
I. α -Галогеналкильные производные ферроцена	244
II. N,N-Диметиламинометилферроцен. Синтез ферроценилметильных соединений на его основе	246

III. Аналоги N,N-диметиламинометилферроцена.	266
А. Соли N-(α -ферроценилалкил)пиридиния	267
Б. Производные (ферроценилметил)амин	268
IV. Ферроценилкарбинолы	273
V. α -Ферроценилкарбениевые ионы	278
А. Реакции производных ферроцена, протекающие через α -ферроценилкарбениевые ионы	278
Б. Получение α -ферроценилкарбениевых солей	283
В. Свойства α -ферроценилкарбениевых ионов	286
Г. Количественная оценка стабильности α -ферроценилкарбениевых ионов	303
Д. Спектральные свойства α -ферроценилкарбениевых ионов	313
Е. Структура α -ферроценилкарбениевых ионов	316
VI. Соединения ферроцена с другими α -катионными центрами	320
VII. Карбены ферроценового ряда	321
VIII. β -Замещенные этилферроцены	321
IX. Свойства α -ферроценилалкильных аннонов	325
Литература	328
Глава 13. Ферроценовые производные небензоидных ароматических систем	338
I. Ди- и поллиферроцены	338
II. Цимантренилферроцен	342
III. Ферроценовые производные других небензоидных ароматических систем	343
Литература	345
Глава 14. Металлоорганические соединения ферроценового ряда	348
Введение	348
I. Методы получения ферроценилметаллов	348
II. Реакции литийорганических соединений	349
III. Реакции натрий- и калийорганических соединений	359
IV. Реакции ртутьорганических соединений	369
V. Реакции медь-, серебро- и золотоорганических соединений	373
VI. Реакции других металлоорганических соединений	376
Литература	379
Глава 15. Ферроценовые производные элементов IVB группы	384
Введение	384
I. Получение	384
А. Синтезы на основе производных циклопентадиена	384
Б. Синтезы на основе производных ферроцена	387
II. Химические и физические свойства	398
А. Термические реакции	400
Б. Реакции разрыва связи циклопентадиенильного кольца с кремнием	401
В. Ферроценилметилные соединения кремния и германия	402
Г. Замещение различных групп у атома кремния	404
Д. Превращения кремнийферроценов, не затрагивающие связей у атома кремния	407
Е. Кремнийферроцены в реакции гидросилилирования	409
Ж. Реакции поликонденсации и полиприсоединения	412
З. Реакции с разрывом связи между элементами IVB группы	416
И. Стереохимия замещения у атома кремния в ферроценилсиланах и проблема катиона силикония	417
К. Реакции оловоорганических производных ферроцена	419
Литература	420
Глава 16. Борорганические соединения ферроценового ряда	424
Литература	428
Глава 17. Ферроценовые соединения серы	430
I. Ферроценовые соединения серы, в которых сера связана с циклопентадиенильным кольцом	430

II. Ферроценовые соединения серы, в которых сера не связана с циклопентадиенильным кольцом	432
Литература	435
Г л а в а 18. Применение ферроцена	437
Введение	437
I. Влияние ферроцена на процессы горения	437
А. Антидетонационная эффективность ферроцена и его производных	437
Б. Улучшение рабочих характеристик моторных масел и дизельных топлив	439
В. Влияние ферроцена на процессы дымо- и нагарообразования при горении топлив и на образование свободного углерода	439
Г. Катализ горения ракетных топлив	442
Д. Термитные смеси и пиротехнические составы	444
Е. Ингибирование горения полимерных материалов	444
II. Ферроценосодержащие полимеры. Влияние ферроценов на процессы полимеризации и на свойства полимерных материалов	445
А. Полимеры на основе ферроценов	445
Б. Влияние добавок ферроценов на свойства полимерных материалов	450
В. Производные ферроцена как катализаторы процессов полимеризации	460
III. Применение ферроцена в органическом синтезе	465
А. Синтез замещенных фульвенов и илидов	465
Б. Синтез производных циклопентадиена	466
В. Реакции обмена металла и лигандов в молекуле ферроцена	467
Г. Катализ химических реакций соединениями ферроцена	467
IV. Использование электрохимических свойств ферроцена в физической и аналитической химии	473
А. Окислительно-восстановительная система ферроцен—катион ферроцена	473
Б. Ионселективные электроды на основе соединений ферроцена	475
В. Жидкие редокситы	477
Г. Химически модифицированные полупроводниковые электроды	477
Д. Применение ферроцена в аналитической химии. Ферроценометрия	479
V. Применение ферроцена в биохимии и фармакологии	484
А. Гистохимические исследования	484
Б. Биохимические реакции ферроцена	486
В. Токсичность ферроцена и распределение его в живом организме	488
Г. Лекарственные препараты на основе ферроцена	490
Д. Производные ферроцена как антимикробные средства и удобрения	492
Е. Синтез пептидов	493
VI. Другие области применения	494
А. Термораспад ферроценов и возможности его использования	494
Б. Создание светочувствительных материалов и композиций на основе ферроцена	496
В. Красители и пигменты на основе ферроцена	497
Г. Антистатики	498
Д. Стабилизаторы мономеров	499
Е. Жидкие кристаллы	499
Ж. Другие области применения ферроценов	499
Литература	500
Указатель соединений, для которых определена кристаллическая структура	525
Предметный указатель	533



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
H									He
Li	Be	B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac	Ku						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Er	Tm	Yb	Lu						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
Fm	Md	(No)	Lr						

Ex-libris